



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par Université Toulouse III Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : Génie Civil

Présentée et soutenue par

Ilgar ALLAHYARI

Le 20 mai 2016

Titre :

Approche performantielle des bétons :

Vers une meilleure caractérisation des indicateurs de durabilité

JURY

Mourad BEHIM, Pr. Université d'Annaba (Rapporteur)

Abdelhafid KHELIDJ, Pr. Université de Nantes (Rapporteur)

Jonathan MAI NHU, Docteur. Cerib (Examineur)

Fabien BARBERON, Docteur. Bouygues Travaux Publics (Examineur)

Gilles ESCADEILLAS, Pr. Université Toulouse III (Président du Jury)

Marie-Pierre CUBAYNES, Mcf. Université Toulouse III (Co-encadrant de thèse)

Franck CASSAGNABERE, Mcf. Université Toulouse III (Co-encadrant de thèse)

Myriam CARCASSES, Pr. Université Toulouse III (Directrice de thèse)

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)
Unité de recherche : Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC)
Directeur(s) de Thèse : Myriam CARCASSES

Remerciements

Cette roue sur laquelle nous tournons est pareille à une lanterne magique.

Le soleil est la lampe, le monde, l'écran : Nous sommes les images qui passent.

Omar Khayyam 1048-1131

Que toute celles et tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ces travaux de recherche, trouvent ici le témoignage de ma plus sincère gratitude.

Je tiens à remercier en premier lieu mes encadrants, Myriam Carcassès, Marie-Pierre Cubaynes et Franck Cassagnabère qui m'ont offert l'opportunité de réaliser cette étude, et m'ont ainsi ouvert les portes de la recherche en génie civil. Merci à vous trois pour votre aide sur les manipulations expérimentales, l'interprétation des résultats, et les longues heures consacrées à la relecture du manuscrit.

Je souhaite exprimer mes remerciements à Gilles Escadeillas et à Alain Sellier, Directeurs successifs du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

Je remercie Gilles Escadeillas de m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse. J'adresse également mes remerciements aux rapporteurs du manuscrit, Mourad Behim et Abdelhafid Khelidj, d'avoir accepté la lourde tâche de rapporter cette thèse. L'ensemble de leurs remarques constructives ont sans nul doute contribué à l'amélioration de mon mémoire de doctorat. Un grand merci à Fabien Barberon et à Jonathan Mai-Nhu d'avoir accepté de participer à mon Jury de thèse.

Je souhaite également remercier celles et ceux qui par leurs compétences et idées ont améliorés les essais réalisés pendant ces trois années. Je pense en particulier à Guillaume pour ses compétences en chimie, ainsi qu'à Vanessa. Mes pensées vont aussi vers Yann, Sylvain, Fred, Bernard, Moha et Carole qui participent activement à l'amélioration des essais du laboratoire. Je remercie aussi l'équipe de la Division Transfert (Pierre, Frédéric et Marlène) qui, fort de leur expérience, sont toujours là pour prodiguer de précieux conseils.

Un remerciement chaleureux pour les secrétaires du laboratoire : Fabienne, Fatima et particulièrement Ghislaine qui me voit trop souvent mais fait toujours preuve d'une grande

compréhension. Les vigiles de l'université trouveront ici toute ma reconnaissance pour m'avoir permis de travailler tard les soirs de rédaction au laboratoire.

Je tiens à remercier les collègues de mon ancien bureau 316 : Laila, Nam, Aurélie, Moustafa, Souad, Laurent, Isabelle et Zeye. Grand merci à Isabelle, tes connaissances en chimie m'ont beaucoup aidé. Je vais remercier mes collègues et amis doctorants que je croise régulièrement : Célestine, Julie, Pablo, Youssef, Saeid, Belal, Babacar, Célimène, Elsa, Kahina, Khadim, Nuraziz, Raphaëlle, Raphaël, Rémi, Thomas, Sophie et Tito (pour ces moments de musique ensemble), Gabriel, Billy et Rudy. Merci à Tito et Hugo de m'avoir mis au sport.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis, la liste est longue mais je n'écrirai qu'une thèse dans ma vie. Donc, merci à Jérôme, Guillaume, Hélène, Laura, Philippe, Coralie, Claire, Régine, Wero, Marc, Emmanuel, Lucky et Louloute.

Même si la thèse accapare aussi bien le temps que l'esprit, j'ai pris le temps de décompresser, en me baladant dans les rues de la ville rose. En 2012, alors que je faisais mes études à Marseille, je suis venu à Toulouse pour la première fois. C'était un soir, au soleil couchant : il y avait cette lumière magique sur les murs de brique rose et les reflets dans la Garonne. C'était impressionnant et émouvant. L'architecture et la relation de la ville avec son fleuve sont uniques. J'ai voulu consacrer plus de temps à Toulouse. J'aime cette ville, son atmosphère....

Merci à ma famille : mon frère Majid ainsi que Sara, sa femme. Merci à Lachin ma grande sœur, Pourmehr son mari. Je souhaite également remercier ma grande mère Aba, pour les réponses qu'elle m'apporte, pour ses discussions qui peuvent traitées de tous les sujets, pour son écoute ; merci d'avoir toujours été là pour partager les bons moments et pour me soutenir dans les moments plus difficiles.

Enfin, je remercie du fond du cœur mes parents sans qui rien de tout cela ne serait arrivé. Vous m'avez toujours supporté et accompagné dans mes projets. Voyez ici une reconnaissance profonde de ce que vous m'avez apporté dans la vie. Je vous dois beaucoup. Je dédie ce travail à mon père qui j'espère sera fier de moi.

J'en oublie certainement encore et je m'en excuse.

Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable.

Résumé

La fabrication du ciment, par sa phase de clinkérisation, est très énergivore et émet une quantité importante de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. En effet, la production d'une tonne de clinker génère environ une tonne de CO₂. Afin de réduire ces émissions, une des alternatives est l'utilisation des additions minérales dans la confection des bétons en remplacement partiel du ciment. Cette substitution apparaît comme une des solutions les plus efficaces permettant à la fois de diminuer l'énergie consommée et de réduire le dégagement de CO₂ dans l'atmosphère.

Cette étude s'inscrit dans un projet plus global de développement des bétons de bâtiment à matrices binaires (ciment + additions) s'appuyant sur des critères de propriétés de transfert. En effet, afin de répondre à certaines exigences de durabilité, une campagne expérimentale a été menée sur des bétons confectionnés selon la norme européenne NF EN 206 qui autorise deux méthodes de formulation :

- l'approche dite **prescriptive**, qui porte sur des obligations de moyens,
- l'approche dite **performantielle**, qui consiste à fixer des exigences en terme de performances basées sur des indicateurs généraux ou spécifiques de durabilité.

Ce travail de recherche a donc consisté à comparer les propriétés physico-chimiques de bétons à forte teneur en addition minérale (filler calcaire, cendre volante, laitier de haut fourneau et métakaolin), dérogeant à l'approche prescriptive avec celles des bétons de référence répondant à cette même norme. Cette comparaison s'est effectuée au travers d'indicateurs de durabilité généraux (porosité accessible à l'eau, perméabilité à l'oxygène, coefficient de migration des ions chlorure et teneur en Ca(OH)₂) et d'indicateurs spécifiques : la résistance à la carbonatation naturelle et accélérée.

D'un point de vue méthodologique, les travaux réalisés dans le cadre de cette recherche ont montré l'intérêt de l'approche performantielle pour la formulation des bétons. Mais, à l'heure actuelle, les outils disponibles, c'est à dire les indicateurs généraux et spécifiques, ne sont pas suffisants pour répondre à l'ensemble des bétons couvrant ce texte normatif. A l'échelle du matériau (béton pour une application en bâtiment), les campagnes expérimentales menées ont montré que dans la majorité des cas, les bétons à forte teneur en addition minérale (dérogeant aux spécifications) présentent des comportements proches de ceux observés sur les bétons de référence (répondant à l'approche prescriptive).

Mots-clés : Béton de bâtiment, approche performantielle, additions minérales, indicateurs de durabilité, carbonatation.

Abstract

The manufacturing of cement, by its clinkering process, is very energy-consuming and emits an important quantity of greenhouse gases in the atmosphere (1 ton of clinker produced 1 ton of CO₂ released into the atmosphere). To maximize this latter from an environmental point of view, it is necessary to reduce the cement content. This can be done by replacing part of the cement with mineral additives during the manufacturing phase. This substitution seems one of the most effective solutions allowing, at the same time, to decrease the energy consumed and to reduce the release of CO₂ into the atmosphere.

This study is part of a more comprehensive development project of concrete building binary matrices (cement + mineral additives) based on transfer properties criteria. Indeed, in order to answer certain sustainability requirements, an experimental campaign was conducted on concrete, made according to the new European standard (EN 206) that allows two methods of formulation:

- a traditional **prescriptive** approach, based on limiting values for the composition (minimum binder content, maximum water to binder ratio, compressive strength class...) of concrete exposed to some aggressive environmental conditions,
- an innovative method based on a **performance** approach for concrete properties.

The present work aims at studying the physico-chemical properties of cementitious materials with high substitution rates of cement by mineral additions (limestone filler, fly ash, slag, metakaolin) derogating from the prescriptive approach with reference to concrete corresponding to the same standard. This comparison was made with general durability indicators (water porosity, oxygen permeability, chloride migration coefficient and portlandite content) and specific durability indicators: carbonation in natural and accelerated conditions.

From a methodological point of view, the research carried out in the framework of this project has shown the interest of the performance-based approach with regards to the concrete formulation. But at the moment, the available tools, namely the general and specific indicators, are not sufficient to respond to all these types of concrete. However, considering the performance, economic and environmental criteria, laboratory results showed that concrete made according to a performance-based approach had a performance close to reference concrete and the standard prescription could still be reassessed.

Keywords: Concrete building, performance-based approach, mineral admixtures, durability indicators, carbonation.

Table des matières

Introduction générale	19
-----------------------------	----

Chapitre I Etat de l'art

I. Introduction.....	23
II. Contexte normatif de la formulation des bétons.....	24
II.1 Contexte normatif international.....	24
II.2 Contexte normatif européen et français.....	29
II.3 L'approche prescriptive	30
II.4 Les approches performantielles	33
II.4.1 Application du concept de performance équivalente	35
II.4.2 L'utilisation des valeurs seuils des indicateurs de durabilité	36
III. Les outils des approches performantielles	40
III.1 Les indicateurs de durabilité généraux.....	41
III.1.1 La porosité accessible à l'eau (AFPC-AFREM, 1998) (NF P 18 – 459).....	41
III.1.2 La perméabilité aux gaz (AFPC-AFREM, 1998) (NF P 18 – 463).....	42
III.1.3 Le coefficient de diffusion des Cl^- (NTBuild492)	43
III.1.4 La teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (LCPC M48).....	44
III.2 Les indicateurs de substitution.....	44
III.3 Les indicateurs de durabilité spécifiques	45
IV. Un indicateur de durabilité spécifique vis-à-vis de la carbonatation	47
IV.1 Qu'est-ce que la carbonatation d'un béton ?	47
IV.2 Mécanismes physico-chimiques de la carbonatation	48
IV.2.1 Processus chimiques et transformations minéralogiques.....	48
IV.2.1.1 Processus chimiques	48
IV.2.1.2 Transformations minéralogiques	49
IV.2.2 Processus physiques	51
IV.3 Les paramètres influents du phénomène de carbonatation.....	55
IV.3.1 L'environnement	56
IV.3.1.1 Concentration en CO_2	56
IV.3.1.2 Humidité relative.....	57
IV.3.1.3 Température.....	58

IV.3.2 Les paramètres propres aux bétons.....	60
IV.3.2.1 Rapport E/C.....	60
IV.3.2.2 Dosage en ciment.....	60
IV.3.2.3 Cure.....	61
IV.4 Protocoles d'essais caractérisant la résistance à la carbonatation d'un matériau	62
IV.4.1 Carbonatation naturelle	63
IV.4.2 Carbonatation accélérée.....	63
IV.4.3 Influence du mode de préconditionnement avant l'essai de carbonatation accélérée.....	64
IV.4.4 Influence de la méthode de détermination de la profondeur de carbonatation sur les résultats obtenus.....	65
V. Influence des additions minérales sur les indicateurs de durabilité	67
V.1 Description des additions minérales.....	67
V.2 Influence des additions minérales sur les indicateurs de durabilité généraux.....	73
V.2.1 Porosité accessible à l'eau.....	74
V.2.2 Perméabilité à l'oxygène	75
V.2.3 Coefficient de diffusion des ions chlorure	77
V.2.4 Teneur en Portlandite	80
V.2.5 Absorption d'eau par capillarité	82
V.2.6 Conclusion.....	84
V.3 Influence des additions minérales sur les indicateurs de durabilité spécifiques : la carbonatation.....	85
V.3.1 Influence des additions calcaires sur la carbonatation.....	85
V.3.2 Influence des additions pouzzolaniques et hydrauliques sur la carbonatation	86
V.3.3 Conclusion.....	90
VI. Conclusion générale	91

Chapitre II Étude expérimentale - Matériaux et protocoles

I. Introduction.....	94
II. Matériaux utilisés	94
II.1 Liant	94
II.2 Granulats	96
II.3 Adjuvant	97
III. Formulations des bétons de l'étude	98
IV. Procédures de coulage et mode de conservation	100

V. Essai de caractérisation des gâchées à l'état frais et durci	101
V.1 A l'état frais	102
V.1.1 Affaissement au cône d'Abrams	102
V.1.2 Mesure de la masse volumique apparente	103
V.1.3 Mesure de la teneur en air occlus	103
V.2 A l'état durci : Résistance en compression	104
VI. Caractérisation de la durabilité des bétons	104
VI.1 Les indicateurs de durabilité généraux.....	104
VI.1.1 Porosité accessible à l'eau.....	104
VI.1.2 Perméabilité au gaz.....	105
VI.1.3 Coefficient de migration des chlorures	108
VI.1.4 Teneur en Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH.....	110
VI.1.5 Absorption d'eau par capillarité (Indicateur de substitution).....	113
VI.2 Indicateur de durabilité spécifique : la profondeur de carbonatation	116
VI.2.1 Mesure de la profondeur de carbonatation	116
VI.2.2 Les protocoles d'essai de carbonatation accélérée	117
VI.2.2.1 Protocole AFPC-AFREM [AFPC, 1997].....	117
VI.2.2.2 Protocole XP P 18-458 [AFNOR, 2008] (Norme française).....	118
VI.2.2.3 Protocole EN 12390-12 [AFNOR, 2011] (Prénorme européenne).....	118
VI.2.3 Carbonatation en conditions naturelles	119
VI.2.4 Récapitulatif des essais de carbonatation.....	121
VI.3 Etude de la microstructure des matériaux.....	122
VII. Caractérisation préliminaire des bétons.....	124
VII.1 Caractérisation à l'état frais.....	124
VII.2 Caractérisation à l'état durci : Résistance en compression	125
VIII. Conclusion générale	128

Chapitre III Résultats expérimentaux : Les indicateurs de durabilité généraux

I. Introduction.....	131
II. Les indicateurs de durabilité généraux	132
II.1 Barrière physique	132
II.1.1 Porosité accessible à l'eau.....	132
II.1.2 L'absorption d'eau par capillarité (indicateur de substitution).....	135

II.1.3	Perméabilité à l'oxygène	139
II.1.4	Diffusion des ions chlorure	145
II.2	Barrière chimique : La teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$	148
III.	Synthèse	152
III.1	Aspect « normatif » : Coefficient d'équivalence k	152
III.2	La notion de béton de référence	155
III.3	Les valeurs seuils des indicateurs de durabilité.....	156
III.4	Prise en compte de l'impact environnemental et du prix de revient	157
III.4.1	Estimation des émissions de CO_2	157
III.4.2	Le prix de revient.....	160
III.5	Récapitulatif des résultats expérimentaux.....	161
IV.	Conclusion générale	164

Chapitre IV Résultats expérimentaux : La carbonatation des matériaux cimentaires

I.	Introduction.....	166
II.	Résultats de carbonatation naturelle.....	167
II.1	Paramètres environnementaux : taux de CO_2 , température et d'humidité relative en condition naturelle.....	167
II.2	Résultats de carbonatation naturelle dans le temps	168
II.3	Etude de la cinétique de dégradation naturelle (K-nat)	171
II.4	Analyse et confrontation des résultats de carbonatation naturelle avec les données bibliographiques.....	174
III.	Résultats de carbonatation accélérée	175
III.1	Différents protocoles dans le contexte français	175
III.2	Les résultats de profondeurs de carbonatation accélérée dans le temps.....	176
III.3	Discrimination des bétons de bâtiment selon les protocoles utilisés	179
III.4	Etude de la cinétique de dégradation accélérée (K-acc)	182
III.5	Analyse et confrontation des résultats de carbonatation accéléré avec les données bibliographiques.....	184
IV.	Corrélation entre carbonatations naturelles et accélérées	186
V.	Aspects prédictif et réglementaire.....	190
V.1	Contexte	190
V.2	Hypothèses	191

V.3	Présentation du modèle	191
V.4	Limites du modèle	193
V.5	Paramètres d'entrée utilisés dans notre étude	193
V.6	Résultats de la prédiction.....	194
VI.	Conclusion générale	195

Chapitre V Investigations en relation avec la barrière physique et la stabilité chimique de la matrice

I.	Introduction.....	198
II.	Effet de la barrière physique de la matrice sur la carbonatation	199
II.1	Corrélation entre les cinétiques de carbonatations (naturelle et accélérée) et les indicateurs de durabilité généraux caractérisant le réseau poreux	199
II.1.1	Corrélation des cinétiques de carbonatation avec la porosité accessible à l'eau.....	200
II.1.2	Corrélation entre les cinétiques de carbonatation et les propriétés d'absorption du matériau (Ab_{24h} et S)	201
II.1.3	Corrélation des cinétiques de carbonatation avec la perméabilité apparente.....	204
II.1.4	Corrélation entre les cinétiques de carbonatation et le coefficient de migration des ions chlorure	206
II.2	Analyse de la pertinence des indicateurs étudiés sur la carbonatation des bétons	207
II.3	Influence du préconditionnement sur la pénétration du CO_2 en condition de dégradation accélérée	210
II.4	Synthèse	213
III.	Effet de la stabilité chimique de la matrice sur la carbonatation	213
III.1	Corrélation entre les cinétiques de carbonatation et l'indicateur traduisant la stabilité chimique : la teneur en $Ca(OH)_2$	214
III.2	Corrélation entre les cinétiques de carbonatation et les caractéristiques de composition des matrices cimentaires	215
IV.	Croisement des informations sur les propriétés physique et chimique couplées vis-à-vis de la résistance à la carbonatation	221
V.	Conclusion générale	225
	Conclusions générales et perspectives	227
	Références bibliographiques.....	232

Table des illustrations

Chapitre I

Figure I. 1 : Répartition porométrique dans le béton [Mehta, 1993].	42
Figure I. 2 : Concept de la perméabilité d'un milieu poreux selon [Darcy, 1856].	43
Figure I. 3 : Eclatement du béton d'enrobage dû à la carbonatation [Vu, 2011].	47
Figure I. 4 : Mécanismes de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Thiery, 2005].	49
Figure I. 5 : Représentation schématique d'une zone carbonatée. Relation avec le profil de CO_2 absorbé [Glasser et Matschi, 2007].	50
Figure I. 6 : Profil de carbonatation. Corrélation entre la zone de virage révélée par la phénolphthaléine, le pH et les analyses par DRX de la calcite et de la Portlandite [Drouet, 2010].	50
Figure I. 7 : Evolution de la distribution de la taille des pores d'une pâte de ciment avant et après carbonatation [Thiery, 2005].	54
Figure I. 8 : Influence de la teneur en dioxyde de carbone sur la carbonatation [Nischer, 1984].	56
Figure I. 9 : Evolution dans le temps de l'épaisseur carbonatée mesurée pour le mortier à base de CEM I et pour les différents teneurs de CO_2 [Hyvert, 2009].	57
Figure I. 10 : Représentation schématique d'un réseau poreux partiellement rempli par l'eau condensée [Houst, 1992].	58
Figure I. 11 : Vitesse de carbonatation en fonction de l'humidité relative [Verbeck, 1958].	58
Figure I. 12 : Solubilité de la Portlandite et des C-S-H en température dans une eau pure sans CO_2 [Taylor, 1997 ; Glasser et al., 2005].	59
Figure I. 13 : Relation entre l'épaisseur carbonatée et le dosage en ciment d'un béton à base de CEM I [Venuat et Allexandre, 1968].	60
Figure I. 14 : Évolution de la carbonatation en fonction du rapport E/C pour différentes conditions de cure [Balayssac et al., 1995].	61
Figure I. 15 : Profondeurs moyennes de carbonatation naturelle des bétons en fonction de leur âge [Younsi, 2011].	62
Figure I. 16 : Forme du front de carbonatation $n_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ est la teneur en Portlandite par unité de volume de béton [Thiery, 2005].	66
Figure I. 17 : Illustration de l'effet filler [Diederich, 2010].	73
Figure I. 18 : Perméabilité intrinsèque au gaz de mortiers en fonction de la proportion de laitier [Bur, 2012].	76
Figure I. 19 : La profondeur de carbonatation accélérée après 28 jours d'exposition en fonction de la teneur en Portlandite [San Nicolas et al., 2014].	90

Chapitre II

Figure II. 1 : Courbes granulométriques de S, G_1 , G_2 .	97
Figure II. 2 : le malaxeur (a), la table vibrante (b) et la salle de conservation humide (c).	101
Figure II. 3 : Cône d'Abrams	103
Figure II. 4 : Dispositif expérimental de l'aéromètre à béton	104
Figure II. 5 : Dispositif expérimental de porosité accessible à l'eau sur échantillons de béton durcis au LMDC.	105
Figure II. 6 : Perméamétrie Cembureau au LMDC.	107
Figure II. 7 : Représentation de la partie de l'écoulement de type visqueux et par glissement ainsi que la perméabilité intrinsèque sur un graphique obtenu à partir de mesures expérimentales de perméabilité apparente selon l'approche de Klinkenberg [Picandet, 2001].	108
Figure II. 8 : Schéma de la cellule de migration [Truc et al., 2000].	109
Figure II. 9 : Dispositif expérimental de coefficient de migration des chlorures au LMDC.	110
Figure II. 10 : L'analyse thermogravimétrique au LMDC.	111
Figure II. 11 : Exemple de courbes ATG et DTG pour une pâte de ciment à base de CEM I [Thiery, 2005].	112
Figure II. 12 : Exemple de méthode de déconvolution pour la quantification approximative de C-S-H, C-A(S)-H et Portlandite obtenus à partir d'une courbe DTG.	113
Figure II. 13 : Bac contenant de l'eau et des gravillons pour l'essai d'absorption par capillarité.	114
Figure II. 14 : Représentation schématique de la cinétique d'absorption d'eau [Bessa Badreddine, 2004].	115

Figure II. 15 : Mesure de la profondeur de carbonatation sur les zones coffrées et non-coffrées (Echantillon de béton FC30 carbonaté naturellement pendant 18 mois en conditions naturelles en laboratoire).....	117
Figure II. 16 : Enceinte de carbonatation accélérée à 50% de CO ₂ au LMDC.....	118
Figure II. 17 : Echantillon de béton CEM I carbonaté en condition de carbonatation accélérée (Prénorme européenne).	119
Figure II. 18 : Enceinte de carbonatation accélérée à 4% de CO ₂ au LMDC.....	119
Figure II. 19 : Éprouvettes 7×7×28 cm en cours de carbonatation en conditions naturelles contrôlées en laboratoire.	120
Figure II. 20 : Éprouvettes 7×7×28 cm en cours de carbonatation en conditions naturelles non - contrôlées à l'extérieur.	121
Figure II. 21 : Schématisation de l'étude de la microstructure de matériaux.....	122
Figure II. 22 : Front de pénétration des chlorures après deux jours de séchage en étuve à 40°C sur un béton de référence (Réf1).	123
Figure II. 23 : Résistance mécanique des bétons d'étude.....	126

Chapitre III

Figure III. 1 : Porosité accessible à l'eau des différents bétons.	133
Figure III. 2 : Porosité ouverte des différents bétons testés en fonction de la résistance mécanique.	134
Figure III. 3 : Corrélation entre résistance en compression de bétons et leurs porosités [Boucetta, 2014].....	135
Figure III. 4 : Evolution du coefficient d'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps.	136
Figure III. 5 : Corrélation entre les porosités et les coefficients d'absorption capillaire des bétons de l'étude.	138
Figure III. 6 : Perméabilité à l'oxygène des bétons d'étude (séchage à 80°C et 105°C).....	141
Figure III. 7 : Coefficient de migration apparent non-stationnaire (D_{nssm}) des bétons d'étude.....	146
Figure III. 8 : Corrélation entre porosité et coefficient de migration des ions chlorure des bétons de l'étude.....	147
Figure III. 9 : Teneur en Portlandite (% massique par rapport au ciment).	151
Figure III. 10 : Corrélation entre les rapports E/L_{eq} et les résistances en compression à 56 jours des bétons de l'étude.	153
Figure III. 11 : Corrélation entre rapport E/L_{eq} et coefficient de migration des ions chlorure des bétons de l'étude....	154
Figure III. 12 : Influence de la valeur du facteur k du laitier sur le coefficient de diffusion des ions chlorure.	155
Figure III. 13 : Réductions des émissions de CO ₂ calculées par rapport aux émissions du béton de référence (Réf1).	159
Figure III. 14 : Coût des bétons par rapport au coût relatif du béton de référence (Réf1).	161

Chapitre IV

Figure IV. 1 : Concentration atmosphérique de CO ₂ durant les 10 000 dernières années (grand graphique) et depuis 1750 (médaillon) [IPCC, 2007].	166
Figure IV. 2 : Mesure de la température et d'humidité relative dans le temps en conditions naturelles extérieures.....	168
Figure IV. 3 : Mesure de la température et d'humidité relative dans le temps en conditions naturelles intérieures.....	168
Figure IV. 4 : Evolution de la profondeur de carbonatation naturelle en conditions intérieure (a) et extérieure (b) des bétons d'étude.....	169
Figure IV. 5 : Profondeur de carbonatation après deux ans de carbonatation naturelle des bétons d'étude.	171
Figure IV. 6 : Evolution de la profondeur de carbonatation dans le temps selon trois protocoles de dégradation accélérée (a : XP P 18-458 ; b : AFPC-AFREM ; c : EN 12390-12).....	177
Figure IV. 7 : Comparaisons des protocoles de carbonatation accélérée pour chaque béton étudié.....	180
Figure IV. 8 : Mesures des profondeurs de carbonatation en (mm) obtenues à la fin de chaque protocole d'essai accéléré.....	182
Figure IV. 9 : Corrélation des cinétiques de carbonatation naturelle en condition intérieure en fonction des cinétiques de carbonatation naturelle en conditions extérieure ou accélérée selon les trois protocoles.	187
Figure IV. 10 : Application du modèle de carbonatation naturelle pour une durée de vie de 50 ans.	194

Chapitre V

Figure V. 1 : Schématisation des études d'approfondissement.....	198
Figure V. 2 : Corrélation entre les cinétiques de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et la porosité accessible à l'eau.....	201
Figure V. 3 : Corrélation entre les cinétiques de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et le coefficient d'absorption capillaire à 24 heures.....	202
Figure V. 4 : Corrélation entre les cinétiques de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et la sorptivité (S).....	204
Figure V. 5 : Corrélation entre les cinétiques de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et la perméabilité apparente (k_a) mesurée à 2 Bars de pression d'essai.....	205
Figure V. 6 : Corrélation entre les cinétiques de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et le coefficient de migration des ions Cl^- (D_{nssm}).....	207
Figure V. 7 : Corrélation selon le test du R^2 entre la cinétique de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et les indicateurs de durabilité généraux caractérisant les réseau poreux.....	209
Figure V. 8 : Profondeur moyenne et dispersion du front de pénétration des chlorures et perte de masse en fonction du temps (a : NF XP P 18 458 ; b : AFPC-AFREM ; c : EN 12390-12).....	212
Figure V. 9 : Corrélation entre la cinétique de carbonatation naturelle et les teneurs en Portlandite.....	215
Figure V. 10 : Corrélation entre la cinétique de carbonatation naturelle et les teneurs en eau chimiquement liée.....	217
Figure V. 11 : Corrélation entre la cinétiques de carbonatation naturelle en condition intérieure en fonction des C-S-H, des C-A-S-H (a) et du rapport CH/C-S-H (b).....	220
Figure V. 12 : Corrélation couplée entre la propriété de diffusivité et les caractéristiques de la matrice cimentaire (a : teneur en CH ; b : quantité de C-S-H, teneur en eau chimiquement liée) vis-à-vis de la cinétique de carbonatation naturelle.....	223
Figure V. 13 : Vérification des corrélations couplées entre la propriété de diffusivité et les caractéristiques de la matrice cimentaire (a : teneur en CH ; b : quantité de C-S-H ; c : teneur en eau chimiquement liée) vis-à-vis des cinétiques de carbonatation accélérée.....	224

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Classes d'exposition américaines [Hover et al., 2008].	26
Tableau I. 2 : Essais performantiels à vérifier pour des bétons de la classe " C " avec armatures susceptibles d'être corrodées [Hover et al., 2008].	27
Tableau I. 3 : Classes d'exposition iraniennes établies pour les ouvrages autour du golfe Persique [N PG-OS, 2004].	28
Tableau I. 4 : Classifications des bétons selon leurs coefficients de perméabilité à l'oxygène [Torrent, 1999].	29
Tableau I. 5 : Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton en fonction de la classe d'exposition (exemple pour les classes X0 et XC).	31
Tableau I. 6 : Valeurs du coefficient d'équivalence k pour les additions minérales prise en compte par la norme française [NF EN 206].	33
Tableau I. 7 : Synthèse des classes et valeurs limites (indicatives) relatives aux indicateurs de durabilité [AFGC, 2004].	38
Tableau I. 8 : Valeurs limites proposées pour des indicateurs de durabilité [AFGC, 2004].	39
Tableau I. 9 : Porosité au mercure d'échantillons de mortiers soumis à des essais de carbonatation naturelle ou accélérée [Hyvert, 2009].	53
Tableau I. 10 : Caractéristiques de la structure poreuse d'une pâte saine et d'une pâte carbonatée [Ranaivomanana, 2010].	55
Tableau I.11 : Exemples des protocoles d'essais de carbonatation accélérée, tout en respectant les critères des préconditionnements, d'humidité relative et le taux de CO ₂ .	65
Tableau I. 12 : Propriétés de quelques indicateurs colorés de pH [Thiery, 2005].	66
Tableau I. 13 : Propriétés physiques et composition chimique moyenne de laitier de haut-fourneau [Predis, 2000].	68
Tableau I. 14 : Propriétés physiques et composition chimique moyenne des cendres volantes [Predis, 2000 ; CRCIL, 2003 ; Rossi et al., 2013].	69
Tableau I. 15 : Réactivité pouzzolanique (mg de Ca(OH) ₂ / g de matériau) [Andriolo 1985].	70
Tableau I. 16 : Propriétés physique-chimiques moyennes du métakaolin [Courard, 2003 ; Rougeau, 2004 ; Bich, 2005].	71
Tableau I. 17 : Teneur en carbonate de calcium et carbonates totaux [NF P18-508].	72
Tableau I. 18 : Propriétés physiques et composition chimique du filler calcaire [Esping, 2003 ; Michel et al., 2007].	72

Chapitre II

Tableau II. 1 : Provenance du ciment et des additions utilisées.	94
Tableau II. 2 : Composition chimique du ciment utilisé dans cette étude (données fournisseur).	95
Tableau II. 3 : Compositions chimiques et propriétés physiques des additions minérales utilisées (données fournisseur).	95
Tableau II. 4 : Propriétés générales des granulats.	97
Tableau II. 5 : Caractéristiques de l'adjuvant utilisé.	98
Tableau II. 6 : Exemple de la formulation respectant les critères prescriptifs de la classe XC2.	99
Tableau II. 7 : Composition des bétons de référence [kg/m ³].	99
Tableau II. 8 : Composition des bétons non-conforme [kg/m ³].	100
Tableau II. 9 : Définition des classes de consistance selon la norme NF EN 206.	102
Tableau II. 10 : Carbonatation en conditions naturelles.	120
Tableau II. 11 : Récapitulatif des essais de carbonatation.	121
Tableau II. 12 : Caractéristiques à l'état frais des matériaux d'étude.	124
Tableau II. 13 : Résistances mécaniques moyennes en compression mesurées expérimentalement et calculées à partir de la relation Bolomey.	127
Tableau II. 14 : Résistance à la compression des bétons de l'étude à 28 jours.	128
Tableau II. 15 : Critère de conformité pour les résultats d'essai de résistance à la compression [NF EN 206].	128

Chapitre III

Tableau III. 1 : Classes associées aux indicateurs de durabilité selon le guide [AFGC, 2004].	134
Tableau III. 2 : Coefficient d'absorption d'eau et sorptivité des bétons d'étude.	136
Tableau III. 3 : Pertes de masse des échantillons de béton dues à leur séchage à 80°C et à 105°C.	140
Tableau III. 4 : Classes associées à l'indicateurs de durabilité « Perméabilité à l'oxygène » selon le guide [AFGC, 2004].	143
Tableau III. 5 : Perméabilité intrinsèque et coefficient de Klinkenberg de nos bétons.	144
Tableau III. 6 : Classes associées à l'indicateur de durabilité D_{nssm} selon le guide [AFGC, 2004].	148
Tableau III. 7 : Quantités théorique et réelles de Portlandite dans les bétons d'étude.	149
Tableau III. 8 : Classes de durabilité potentielle vis-à-vis de la carbonatation associées à l'indicateur de durabilité « teneur en Portlandite » selon le guide [AFGC, 2004].	151
Tableau III. 9 : Quantités de CO_2 dégagé pour les matériaux de base de l'étude.	158
Tableau III. 10 : Estimations des coûts CO_2 des bétons d'étude.	159
Tableau III. 11 : Prix du ciment et des additions minérales à la tonne.	160
Tableau III. 12 : Synthèse des indicateurs de durabilité généraux et d'indicateur de substitution.	162

Chapitre IV

Tableau IV. 1 : Cinétique de carbonatation naturelle K-nat, régressions linéaires (R^2) et classements des 7 bétons de l'étude.	172
Tableau IV. 2 : Paramètres des essais de carbonatation accélérée.	176
Tableau IV. 3 : Coefficients K-acc, coefficients de régressions linéaires et classement des 7 bétons.	183
Tableau IV. 4 : Cinétique de carbonatation naturelle en condition extérieure et accélérée selon trois protocoles en fonction de la carbonatation naturelle en condition intérieure et régressions linéaires (R^2).	187
Tableau IV. 5 : Classements des différentes compositions de l'étude en fonction de la carbonatation naturelle (conditions contrôlées) et accélérée (EN 12390-12).	189
Tableau IV. 6 : Paramètres du modèle.	194
Tableau IV. 7 : Profondeur de carbonatation après 50 ans d'exposition en ambiance atmosphérique.	195

Chapitre V

Tableau V. 1 : Récapitulatif des essais de dégradation accélérée	210
Tableau V. 2 : Informations sur la phase hydratée des bétons d'étude obtenues par l'intermédiaire des analyses thermiques.	216

Introduction générale

La durabilité constitue l'un des paramètres essentiels dans l'élaboration des ouvrages en béton. Ainsi la formulation des bétons se fait en fonction des sollicitations environnementales auxquelles ils sont soumis. Pour répondre à ces exigences de durabilité, le béton doit être confectionné selon de nouveaux textes normatifs européens qui autorisent deux méthodes de formulation. Selon la nouvelle norme européen EN 206 « Béton : Spécifications et conformité », l'approche dite prescriptive porte sur des obligations de moyens (savoir-faire, retour d'expérience) alors que la seconde, dite performantielle, consiste à substituer aux exigences en termes de moyens des exigences en termes de performances basées sur des indicateurs généraux ou spécifiques de durabilité. Aux quatre coins de la planète (Afrique du Sud, Australie, Canada, USA...), les approches basées sur la performance du matériau béton commencent à être employées car en dérogeant à une approche prescriptive plus conventionnelle il est possible de diminuer d'une manière très significative de prix du mètre cube de béton. Mais il ressort de l'analyse des différentes méthodes qu'elles sont loin d'être abouties car, dans la plupart des cas, il s'agit plutôt d'une méthode hybride entre l'approche prescriptive et l'approche performantielle. Au niveau français, la norme EN 206 (et l'annexe nationale associée) autorise l'emploi de l'approche performantielle sans pour autant bien définir les contours de cette dernière. Depuis une dizaine d'années, une série d'études menée par la communauté technique et scientifique a permis d'élaborer une méthodologie basée sur les propriétés de durabilité du matériau utilisant trois concepts :

- la méthode des seuils des indicateurs généraux,
- la méthode comparative avec les indicateurs spécifiques,
- la prédiction par un modèle numérique.

D'autre part, avec l'émergence de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement (utilisation d'additions minérale à impact environnemental réduit comme les métakaolins, les laitiers, les fillers calcaires...), économiquement plus intéressants, la complexification des formulations (phase liante ternaire ou quaternaire) et des moyens de mise en œuvre (traitement thermique, maturation), il devient de plus en plus difficile d'appréhender les propriétés physico-chimiques des bétons de nouvelle génération.

Dans ce double contexte, il ressort que les indicateurs de durabilité des bétons deviennent les outils indispensables à la confection et au suivi des ouvrages en bétons. Ils sont dissociés en deux familles :

- les indicateurs généraux à tous les bétons (porosité, absorption d'eau, perméabilité au gaz, diffusion de Cl^- , ...),
- les indicateurs spécifiques à une pathologie particulière (résistance à la carbonatation, gel/dégel, réaction alcali-silice...).

Ce travail expérimental de recherche va permettre d'analyser les conséquences de ce changement normatif sur les propriétés de transfert en milieu poreux multiphasique des matériaux cimentaires de nouvelle génération. En effet, certains questionnements scientifiques relatifs à la compréhension phénoménologique et à la fiabilité de cette démarche basée sur les indicateurs de durabilité utilisés subsistent. Ce travail a ainsi pour vocation principale :

- D'un point de vue méthodologique, d'appréhender les différentes méthodes de l'approche performantielle sur un béton à usage courant (bâtiment),
- D'approfondir les connaissances sur les propriétés physico-chimiques des matrices cimentaires silico-calcaire ou silico-alumineuse avec l'ajout de fines à caractère pouzzolanique ou à hydraulicité latente.
- D'un point de vue protocolaire, d'améliorer la pertinence de l'essai performantiel associé au vieillissement accéléré par carbonatation des bétons et étudier l'impact des dégradations accélérées sur la microstructure (volume, distribution, connectivité et tortuosité des pores) et sur les produits d'hydratation (C-S-H, aluminates hydratés, Portlandite) des matrices binaires.

Ce mémoire débutera par un état de l'art (Chapitre I) relatif aux bétons étudiés (usage courant dans le bâtiment). Ce chapitre va aborder successivement le contexte normatif, fixant les limites de cette étude, les différentes méthodes de formulation utilisées selon la norme EN 206 (approches prescriptive et performantielle), les caractéristiques du béton à l'état durci sur des critères de durabilité. Ensuite, il sera présenté les outils de l'approche performantielle qui sont les indicateurs de durabilité généraux et les indicateurs spécifiques à une dégradation du matériau dans son environnement. Un paragraphe sera consacré plus particulièrement aux phénomènes de carbonatation des matrices cimentaires en conditions naturelle et accélérée. Enfin, l'influence de l'incorporation d'additions minérales (inertes ou réactives) dans la formulation d'un béton sur les propriétés de durabilité sera étudiée.

Le chapitre II a pour objet la description des moyens expérimentaux mis en œuvre dans cette thèse (essais effectués et mélanges testés). De plus, une série d'essais préliminaires sera présentée, permettant de caractériser les matériaux d'étude sur des critères conventionnels d'états frais et durci.

Dans le chapitre III, deux séries de bétons seront confrontées sur des critères de durabilité. La première série est composée de trois bétons de référence dont la formulation est conforme à l'approche prescriptive de la norme EN 206. La seconde série est constituée par des bétons dérogeant à cette approche par un dosage trop élevé en addition minérale. Les additions utilisées sont le filler calcaire, les cendres volantes, le métakaolin et le laitier de haut fourneau. La comparaison s'effectuera sur les valeurs d'indicateurs de durabilité généraux, outils de la méthode absolue utilisant les seuils.

Dans le chapitre IV consacré au concept de performance, les deux séries de bétons seront analysées sur un critère de résistance à une dégradation spécifique : la carbonatation. Tout d'abord, les différents bétons seront comparés vis-à-vis d'une dégradation naturelle en condition intérieure (température et humidité relative contrôlées) et en condition extérieure (paramètres non contrôlés). Puis, les matériaux feront l'objet d'une analyse approfondie à partir des résultats de carbonatation obtenus selon trois protocoles accélérés. Finalement, à partir des résultats de carbonatation obtenus expérimentalement sur nos bétons, un modèle de prédiction (méthode numérique) permettra de calculer la durée de vie d'un ouvrage en prenant en compte la réglementation en vigueur (Eurocode 0).

Le dernier chapitre (Chapitre V) synthétisera l'ensemble des résultats de durabilité (indicateurs généraux et spécifiques) en essayant de corréliser ses propriétés relatives à la barrière physique et à la stabilité chimique des matrices étudiées vis-à-vis de la carbonatation. Ainsi, au travers d'études complémentaires sur la microstructure, un approfondissement des connaissances sur les mécanismes de carbonatation naturelle et accélérée des matrices à fort dosage en addition minérale sera effectué.

Chapitre I

Etat de l'art

I. Introduction

La durabilité est une préoccupation majeure pour les structures en béton armé exposées à des environnements agressifs. Un développement durable vise à prendre en compte les aspects environnementaux par la conservation des ressources naturelles, et les aspects économiques en augmentant la durée de vie des structures. Ces deux aspects peuvent se retrouver dans l'approche performantielle de la durabilité des bétons. Le premier objectif de cette synthèse bibliographique est de présenter le contexte normatif relatif à la composition des bétons dans lequel s'inscrit notre étude. On s'intéressera, tout d'abord, au contexte normatif international puis ce travail se focalisera sur le contexte européen. Les deux approches proposées dans la norme européenne (NF EN 206) seront explicitées :

- l'approche prescriptive, basée sur des obligations de moyens (notamment via des valeurs limites pour les constituants),
- l'approche performantielle (ou plus exactement les approches performantielles), où les règles portent essentiellement sur le résultat à atteindre et laissent la liberté des moyens.

Ces dernières démarches, plus novatrices, seront détaillées. Dans un deuxième temps, on définira les outils nécessaires à l'utilisation de ces approches performantielles, c'est-à-dire les indicateurs de durabilité dits « généraux » et les essais de mesure des indicateurs de durabilité dits « spécifiques » traduisant une dégradation précise du matériau dans un environnement donné.

La dégradation spécifique étudiée dans ce travail est la carbonatation. En effet, la carbonatation est l'un des facteurs majeurs responsable de la détérioration d'une structure en béton armé [Macias et al., 1997]. Une des conséquences principales de la carbonatation est de favoriser le processus de corrosion des armatures, lorsque le front de carbonatation les atteint. La réaction du dioxyde de carbone de l'air avec la Portlandite Ca(OH)_2 du béton conduit à la formation de carbonate de calcium CaCO_3 . On observe alors une diminution importante du pH de la solution des pores (d'environ 13 à 9) qui a pour conséquence une dépassivation des armatures. Cette dépassivation conduit à la formation de produits de corrosion beaucoup plus volumineux que le volume initial des armatures. La conséquence est double : cette expansion engendre des fissures et une diminution de la section de l'armature [Chaussadent, 1997]. Cet environnement et les indicateurs spécifiques qui lui sont associés seront étudiés tout particulièrement dans une troisième partie. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à deux conditions d'essais de carbonatation des bétons : l'essai dit « naturel » et l'essai dit « accéléré » (en enceinte de

carbonatation). Le processus de carbonatation sera explicité, les paramètres influents seront définis et les principaux protocoles de mesure synthétisés.

Depuis de nombreuses années, l'utilisation des additions minérales dans les bétons en remplacement du ciment est une pratique courante pour des raisons économiques et environnementales (consommation d'énergie et dégagement de CO_2) [Hendriks et al., 1998 ; Infociments, 2013]. Les additions minérales sont également utilisées par les producteurs de bétons pour améliorer certaines des performances du matériau à l'état frais et/ou durci. A ce titre, dans une cinquième et dernière partie de cette étude bibliographique, les principales additions minérales seront présentées puis on analysera l'influence de ces dernières sur les indicateurs généraux et spécifiques en étudiant plus spécifiquement la carbonatation.

II. Contexte normatif de la formulation des bétons

II.1 Contexte normatif international

Avant de nous intéresser en détail à la norme européenne [NF EN 206] sur la formulation des bétons, qui explicite les critères à respecter pour confectionner un béton (durable, écologique et à moindre coût), un inventaire et une description succincte des normes « béton » internationales proposant une démarche novatrice basée sur le concept de durabilité sont effectués.

En Australie,

La norme *AS 3600-2001* permet de proposer, selon la classe d'exposition, une alternative aux bétons classiques « *catégories courantes* » par les bétons de « *catégories particulières* » en proposant des tests spécifiques. Dans la norme, plusieurs classes d'exposition sont définies pour, d'une part, les bétons situés à l'extérieur (7 sous-classes en fonction de la distance par rapport à la côte par exemple ou encore environnement tropical, zone tempérée...) et les bétons au contact de l'eau (3 sous-classes telles que eau douce, eau de mer et eau de ruissellement). La norme australienne distingue deux grandes familles de béton :

- les bétons de « *catégories courantes* » (« normal grade ») définis essentiellement par la résistance à la compression mais aussi par d'autres critères tels que la teneur maximale en chlorure et en sulfate dans le béton durci, le retrait, la masse volumique, la résistance en compression à 7 jours et éventuellement l'affaissement,

la dimension maximum des granulats, la mise en place et le pourcentage d'air entraîné.

- les bétons de « *catégories particulières* » (« special grade ») si des caractéristiques non disponibles pour les bétons courants sont spécifiées. Plus précisément, cette famille de bétons est spécifiée quand des exigences supplémentaires ou alternatives à celles d'un béton de classe normale sont mentionnées. On peut citer par exemple, l'utilisation de granulats légers ou une classe de résistance spécifique.

Au Canada,

L'approche traditionnelle ou prescriptive c'est-à-dire la définition des constituants et de leurs proportions respectives reste l'approche privilégiée. Néanmoins, la dernière version de la norme canadienne [*Techno-béton, 2006*] propose une approche performantielle dans le cadre des bétons prêt à l'emploi couplée à l'approche prescriptive.

Des classes d'exposition sont définies en fonction de l'environnement de l'ouvrage ou de l'élément : classe C (pour un milieu chloré), A (pour un milieu avec agressions chimiques), F (risque gel/dégel), N (ni chlorures, ni gel/dégel) et S (milieu avec sulfates). Des critères prescriptifs et de performance sont établis. Ils portent sur l'état frais et l'état durci du béton. Pour valider ces critères, des exigences doivent être respectées en fonction des classes d'exposition. Il s'agit du rapport E/L maximum, de la résistance en compression minimale spécifiée, de la teneur en air (plage définie en fonction de la dimension maximale du plus gros granulat), du type de cure admissible et de l'essai de perméabilité aux ions chlore.

Aux Etats-Unis,

Des tentatives ont été menées dans les années 2000 pour faire évoluer la norme *ACI 318-05* basée sur une approche prescriptive, toujours dans le domaine du béton prêt à l'emploi. Un système de classes d'exposition a été proposé sur le même principe que les normes canadienne et européenne [*Hover et al., 2008*]. Les classes d'exposition américaines sont présentées dans le Tableau I. 1.

Classes d'expositions	Sévérité	Classes	Conditions	
F (Gel/dégel)	Pas applicable	F0	Béton non exposé au gel	
	Modéré	F1	Béton exposé au gel/dégel dans une zone occasionnellement humide	
	Sévère	F2	Béton exposé au gel/dégel en zone humide	
	Très sévère	F3	Béton exposé au gel/dégel en zone humide et au déverglaçage chimique	
S (Sulfate)			Sulfate soluble dans le sol (% en masse)	Sulfate soluble dans l'eau (ppm)
	Pas applicable	S0	$SO_4 < 0.10$	$SO_4 < 150$
	Modéré	S1	$0.10 \leq SO_4 < 0.20$	$150 \leq SO_4 < 1500$
	Sévère	S2	$0.20 \leq SO_4 \leq 2.00$	$150 \leq SO_4 \leq 10000$
	Très sévère	S3	$SO_4 > 2.00$	$SO_4 > 10000$
P (Perméabilité basse requise)	Pas applicable	P0	En contact avec l'eau où une perméabilité faible n'est pas requise	
	Requise	P1	En contact avec l'eau où une perméabilité faible est requise	
C (Corrosion)	Pas applicable	C0	Béton sec et protégé contre l'humidité	
	Modéré	C1	Béton en zone humide non chlorée	
	Sévère	C2	Béton en zone humide chlorée	

Tableau I. 1 : Classes d'exposition américaines [Hover et al., 2008].

La norme américaine propose une approche performantielle associant à la fois des critères prescriptifs (E/L, contrainte minimum de compression du béton,...) et des mesures d'indicateurs de durabilité, indicateurs variables en fonction de l'environnement de l'élément.

Ainsi, si on considère les classes d'exposition " C " (spécification vis-à-vis de la corrosion), la norme distingue trois sous-classes d'exposition C0, C1 et C2 pour respectivement, des risques faibles, modérés et sévères de corrosion. Pour chacune de ces sous-classes, le béton doit respecter les critères présentés dans le Tableau I. 2. Il est aussi intéressant de noter qu'il est possible d'utiliser un béton avec des constituants non normalisés à partir du moment où la formulation respecte les critères définies par la norme.

Classe d'exposition	Maximum de Charge R_{CPT}^* (en coulomb) [C1202]	Maximum d'ions chlorures solubles dans les bétons (% en masse de ciment) [C1218]	
		Béton armé	Béton précontraint
C0	Sans objet	1	0.06
C1	Sans objet	0.3	0.06
C2	1500	0.15	0.06

Tableau I. 2 : Essais performantiels à vérifier pour des bétons de la classe " C " avec armatures susceptibles d'être corrodées [Hover et al, 2008].

En Afrique du Sud,

L'équipe du Pr.MG Alexander (University of Cape Town) sous le pilotage de C&CI Technical Committee a développé depuis 1999 le « *Durability Index approach* » (DI) [Alexander et Ballim, 2005 ; Alexander et Beushausen, 2008 ; Alexander et al., 2012]. Cette démarche définit des classes d'exposition en fonction des conditions d'environnement.

Elle est basée sur des essais de perméabilité à l'oxygène, d'absorption d'eau et de diffusion des ions chlorure réalisés sur bétons d'ouvrage ou sur éprouvettes de contrôle [Alexander et al., 2009].

Ensuite, à partir de ces résultats, la norme définit des modèles qui permettent de déterminer la durée de vie d'une structure, en considérant les conditions environnementales et la qualité du béton [Mackechnie, 2001 ; Alexander et al., 2002]. On peut citer, par exemple, l'indicateur de perméabilité à l'oxygène qui est utilisé dans le modèle de prédiction de la carbonatation. La profondeur de carbonatation s'exprime en fonction de la perméabilité à l'oxygène et de la diffusion des ions chlorure de la manière suivante (cf. Eq I- 1) :

$$x = \frac{2 D c \beta t_e}{a} \quad \text{Eq I- 1}$$

où x est la profondeur de carbonatation en (mm), D' le coefficient de diffusion effectif (m^2/s), c la concentration de dioxyde de carbone ambiante (mol.m^{-3}), β l'humidité relative (%), t_e le temps d'exposition de la structure (jour), a la quantité de matière carbonatable (mol.m^{-3}).

¹ D est calculé à partir de la perméabilité à l'oxygène par l'équation **Eq I- 2** :

$$D = \left(1.4 \times \left(\frac{k}{10^{-11}} \right)^{22} \right) \times 10^{-11} \quad \text{Eq I- 2}$$

où k désigne le coefficient de perméabilité (m.s^{-1}).

La profondeur de carbonatation établie selon l'équation Eq I- 1, est une variante de la loi de Fick.

En Iran,

Dans les années 2000, avec le développement des activités de construction au sud de l'Iran et autour du golfe Persique, une norme [N PG-OS, 2004] basée sur les indicateurs de durabilité a été mise en place pour toutes les constructions dans cette région. Les indicateurs de durabilité utilisés sont :

- la perméabilité à l'oxygène (*CemBureau, RILEM TC 116-PCD*),
- la migration des ions chlorure (*NT BUILD 492*),
- l'absorption d'eau (*BS 1881*),
- la résistivité électrique (*ASTM G57*)
- la quantité d'électricité (*RCPT, ASTM C1202*).

Le Tableau I. 3 présente les classes d'exposition définies par la norme ainsi que les critères prescriptifs à respecter (dosage minimum en ciment, rapport E/C maximum et résistances minimales à la compression du béton).

Classes d'exposition	Conditions	Rc (MPa) minimal	E/L max	Dosage minimal en ciment (kg/m ³)
A	Structures enterrées qui n'ont pas de risque de pénétration d'ions chlorure par le vent	30	0,50	300
B	Structures enterrées dans les zones proches de la mer avec risque de pénétration d'ions chlorure par le vent	30	0,45	325
C	Structures en contact avec le sol et en présence d'eau	35	0,45	350
D	Structures en contact avec le sol et en présence de forte pression de l'eau et des agents agressifs	35	0,40	350
E	Structures maritimes en présence de vague	40	0,40	375
F	Structures sous-maritimes et stations d'épuration	40	0,40	375

Tableau I. 3 : Classes d'exposition iraniennes établies pour les ouvrages autour du golfe Persique [N PG-OS, 2004].

Le Tableau I. 4 présente un exemple de valeurs limites associées aux classes d'exposition. Il s'agit de valeurs limites pour l'essai de perméabilité à l'oxygène, mesurée selon le protocole RILEM en utilisant l'appareil CemBureau. La norme iranienne établit une correspondance entre les classes de durabilité (« Très faible », « Faible »...) et les classes d'environnement ("A", "B", "C",...).

Durabilité potentielle	Très faible "A"	Faible "B"	Moyenne "C"	Elevée "D"	Très élevée "E et F"
Perméabilité à l'oxygène (10^{-16} m^2)	$12,5 \leq k_{\text{gaz}}$	$2,5 \leq k_{\text{gaz}} \leq 12,5$	$0,5 \leq k_{\text{gaz}} \leq 2,5$	$0,1 \leq k_{\text{gaz}} \leq 0,5$	$k_{\text{gaz}} \leq 0,1$

Tableau I. 4 : Classifications des bétons selon leurs coefficients de perméabilité à l'oxygène [Torrent, 1999].

Concernant les additions minérales, les cendres volantes et les fumées de silice ainsi que les laitiers de haut-fourneau sont autorisés par la norme [N PG-OS, 2004] à hauteur de 40% maximum pour les cendres volantes et la fumée de silice et de 70% pour les laitiers.

Synthèse :

Pour de nombreuses raisons dont des raisons économiques et environnementales, il est nécessaire de réduire le dosage en ciment en remplaçant partiellement ce dernier par des additions minérales mais aussi de valoriser l'utilisation de ressources locales ou de matériaux recyclés. C'est la raison pour laquelle des tentatives sont menées depuis une dizaine d'années dans plusieurs pays pour proposer des démarches de formulation de bétons novatrices. Toutes sont basées sur la définition de classes d'environnement (variables en fonction des pays) avec des critères prescriptifs classiques (tels que E/L max, résistance minimum à la compression, ...) auxquels sont associés des critères performantiels (tel que la perméabilité aux ions chlore pour les ambiances chlorés). Ces tentatives sont cependant relativement timides car complexes avec, cependant, des enjeux scientifiques, techniques et financiers importants.

II.2 Contexte normatif européen et français

Suite à l'analyse du contexte normatif international, nous nous sommes intéressés plus précisément aux contextes normatifs européen et français.

A la norme française [XF P 18-305] « Bétons prêts à l'emploi préparés en usine » de 1996 a succédé la norme européenne [NF EN 206], intitulée « Béton - Partie 1 : spécification, performances, production et conformité ». Entre ces deux normes, deux étapes ont été franchies.

L'une, quelque peu anecdotique, concerne le champ d'application de la norme [EN 206] plus large que la norme NF P 18-305 puisque la norme européenne s'applique non seulement aux bétons prêts à l'emploi mais aussi aux éléments issus de la préfabrication NF EN 13369 et au béton élaboré sur chantier.

L'autre, majeure, concerne la philosophie même de la formulation d'un béton. Ainsi, si, dans la norme française XF P 18-305, la durabilité du matériau était certes à considérer, mais cet élément n'était pas majeur.

En outre, pour s'assurer de cette durabilité, une approche traditionnelle basée sur la définition des constituants et de leur proportion respective habituellement adoptée pour formuler un béton aux performances mécaniques données, était proposée.

Dans la norme NF EN 206, à cette approche classique prescriptive, s'est ajoutée comme alternative innovante l'approche performantielle de la durabilité. Ainsi, non seulement la durabilité du matériau est au centre des préoccupations (avec une définition plus détaillée de l'environnement de l'ouvrage) mais, en outre, la norme propose deux méthodes pour atteindre les objectifs de durabilité visés explicitées ci-après : l'approche prescriptive et les approches performantielles.

II.3 L'approche prescriptive

L'approche prescriptive de la norme européenne NF EN 206 impose des valeurs limites pour la composition d'un béton, valeurs définies en fonction des 18 classes d'exposition, classes définies en fonction de l'environnement du matériau et pour une durée de vie estimée de l'élément de 50 ans (cas des bâtiments courants à l'EC2), sous condition que l'enrobage des armatures et la cure du béton soient conformes et adaptés.

Dans chaque colonne du tableau NAF.1 de la norme NF EN 206 (tableau I.5) figurent les classes d'exposition :

- **XO** = aucun risque de corrosion ni d'attaque,
- **XC** = corrosion induite par carbonatation,
- **XD** = corrosion induite par les chlorures, ayant une origine autre que marine,
- **XS** = corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer,
- **XF** = attaque par le gel-dégel,
- **XA** = attaques chimiques.

Il faut noter en parallèle que, plus les conditions d'environnement sont supposées sévères, plus le chiffre situé à la fin de l'acronyme est élevé (de 1 à 4).

A chaque ligne du tableau NA.F.1 [NF EN 206] correspond un critère prescriptif à respecter :

- un rapport Eau efficace / Liant équivalent maximal,
- une classe de résistance minimale,
- une teneur minimale en liant équivalent,
- une teneur minimale en air pour les environnements spécifiques gel/dégel,
- un rapport maximal $A/(A+C)$.

Pour une classe d'exposition donnée, le tableau NAF.1 de la norme NF EN 206 (voir Tableau I. 5) indique ces valeurs limites.

			X0	XC1	XC2	XC3	XC4
		Rapport $E_{eff}/liant$ éq maximal ^{c)}	–	0,65	0,65	0,60	0,60
		Classe de résistance minimale	–	C20/25	C20/25	C25/30	C25/30
		Teneur mini en liant éq (kg/m^3) ^{d)}	150	260	260	280	280
		Teneur minimale en air (%)	–	–	–	–	–
		Essai(s) de performances ^{m)}	–	–	–	–	–
Combinaison CEM I + addition	Rapport maximal $A/(A+C)$ ¹⁾	Cendres volantes	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
		Fumées de silice	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
		Métakaolin type A	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
		Laitier moulu	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
		Addition calcaire catégorie A	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
		Addition calcaire catégorie B	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
		Addition siliceuse de minéralogie QZ	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Combinaison CEM II/A + addition	Rapport maximal $A/(A+C)$ ²⁾	Cendres volantes	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
		Fumées de silice ³⁾	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
		Métakaolin type A ⁴⁾	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
		Laitier moulu	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
		Addition calcaire catégorie A	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
		Addition siliceuse de minéralogie QZ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau I. 5 : Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton en fonction de la classe d'exposition (exemple pour les classes X0 et XC).

Par exemple, pour un béton soumis à un environnement de classe XC1, la norme indique que :

- le rapport $E_{\text{eff}}/ \text{liant équivalent}$ doit être inférieur à 0,65 ;
- la classe de résistance du béton doit être d'au moins C20/25 ;
- la teneur minimale en liant équivalent est de 260 kg/m³.

Il faut noter que la résistance mécanique du béton est un facteur favorable vis-à-vis de la durabilité, par contre ce ne peut pas être un facteur suffisant. Selon plusieurs auteurs, deux bétons de résistance mécanique comparable pourront avoir une durabilité potentielle vis-à-vis de la corrosion des armatures très différente [Houdusse et al., 1998 ; Baroghel-Bouny et al., 2004-c ; Baroghel-Bouny, 2006].

Depuis plusieurs années, à la notion de dosage en ciment « C » (en kg/m³) a succédé la notion de dosage en liant « L ». Le liant désigne la combinaison d'un ciment et d'une ou plusieurs additions minérales normalisées (fumées de silice, cendres volantes, fillers calcaires, métakaolin, ...). Dans la norme NF EN 206, est définie la notion de liant équivalent (L_{eq}) telle que (cf. Eq I- 3) :

$$L_{\text{eq}} = C + kA \quad \text{Eq I- 3}$$

où A (en kg/m³) désigne le dosage en addition et k (cf. Tableau I. 6) le coefficient d'équivalence propre à chaque addition minérale.

Le coefficient d'équivalence k défini dans la version française de la norme (NF EN 206) prend une valeur forfaitaire en fonction de la nature de l'addition minérale.

- Pour les laitiers vitrifiés ou de haut fourneau de classes A et B : $k = 0,90$.
- Pour les cendres volantes de houille :

$$k = 0,6 \text{ si } i_{28} \geq 0,83 \text{ et } i_{90} \geq 0,95,$$

$$k = 0,5 \text{ si } i_{28} \geq 0,80 \text{ et } i_{90} \geq 0,90,$$

$$k = 0,4 \text{ si } i_{28} \geq 0,75 \text{ et } i_{90} \geq 0,85.$$

- Pour les métakaolins de type A : $k = 1,00$.
- Pour les additions calcaires : $k = 0,25 \text{ si } i_{28} \geq 0,71$.
- Pour les fumées de silice : $k = 1,00$ ou $2,00$ selon l'environnement.
- Pour les fillers siliceux ou additions siliceuses : $k = 0,25$.
- Pour les autres additions : $k = 0,00$.

Détermination de i :

Le principe consiste à comparer, à une échéance donnée (pas nécessairement 28 jours), la résistance à la compression de deux mortiers ayant les mêmes proportions de sable et d'eau.

On détermine expérimentalement le rapport par la relation suivante (cf. Eq I- 4):

$$i = \frac{f_p}{f_0} \quad \text{Eq I- 4}$$

Où f_0 et f_p représentent la résistance du mortier, soit sans addition (f_0), soit avec une proportion p d'addition substituée au ciment (f_p).

NA.5.2.5.2.2 Concept du coefficient k pour les additions prises en compte

L'aptitude générale à l'emploi pour des bétons dont le lieu d'utilisation est la France, est établie pour les valeurs suivantes du coefficient k données dans le Tableau NA.6.

Tableau NA.6 — Valeurs du coefficient k

Dénomination de l'addition	Valeur du coefficient k	Conditions supplémentaires à remplir par rapport aux exigences des normes de spécifications des additions considérées
Additions de type II		
Cendres volantes pour béton	0,80	Si $i_{28} \geq 0,83$ et $i_{90} \geq 0,95$
	0,60	Si $i_{28} \geq 0,80$ et $i_{90} \geq 0,90$
	0,40	Sans objet
Fumées de silice	2,00 {	Si dans une exposition XA $E / C \leq 0,45$ et $C \geq 295 \text{ kg/m}^3$
		Si dans les expositions différentes de XA $E / C \leq 0,45$ et $C \geq 280 \text{ kg/m}^3$
	1,00	Dans tous les autres cas ou sur prescription particulière
Laitiers vitrifiés moulus de haut-fourneau	0,90	$i_T \geq 0,85$ et $i_{28} \geq 0,85$ (Classes A et B)
	0,60	Sans objet (Classe C)
Métakolins de type A	1,00	Sans objet
Additions de type I		
Additions calcaire	0,25	Sans objet
Additions siliceuses de minéralogie Qz	0,25	Sans objet
Toutes les additions		
Pour les quantités d'additions dépassant les valeurs indiquées au Tableau NA.F.1 ou au Tableau NA.F.2 et pour les autres ciments ou les autres additions que celles mentionnées dans NA.5.2.5.2.1	0,00	
NOTE i_T , i_{28} , i_{90} sont des indices d'activité déterminés selon la norme de spécifications de l'addition considérée.		

Tableau I. 6 : Valeurs du coefficient d'équivalence k pour les additions minérales prise en compte par la norme française [NF EN 206].

II.4 Les approches performantielles

Pour atteindre les exigences de durabilité spécifiée pour un environnement donné (défini par une classe d'exposition), la norme *NF EN 206* permet d'utiliser une démarche novatrice. Il s'agit

d'établir la formulation d'un béton non pas sur des critères prescriptifs (obligation de moyens) mais sur des critères de performance (obligation de résultats).

Ainsi, une formulation non conventionnelle incorporant, par exemple, soit un constituant non normalisé soit une ou des additions minérales (préalablement homologuées) avec des dosages supérieurs aux limites peut être validée si le concepteur montre que les performances de cette formulation sont supérieures ou égales à celles d'un béton dit de référence. Les critères de validation sont considérés tant du point de vue mécanique que du point de vue de la durabilité dans un ou des environnements définis. Cette approche est donc comparative. Mais la norme *NF EN 206* reste imprécise sur les moyens de comparaison. Ainsi, seules deux annexes E et J indiquent, pour la première, les principes généraux de formulation du béton de référence et pour la deuxième, les méthodes possibles pour appliquer l'approche performantielle de formulation des bétons. Trois démarches sont donc envisageables :

- Une démarche qui consiste à mesurer des **indicateurs généraux de durabilité** (définis dans le chapitre III.1) de la formulation à qualifier, jugés pertinents pour évaluer la durabilité potentielle de bétons soumis à une agression donnée et à comparer les valeurs obtenues à des **valeurs seuils** [Baroghel-Bouny, 2004-a , 2006] : on parle de " *méthode absolue* ".
- Une deuxième démarche basée sur l'application du **concept de performance équivalente** qui « consiste simplement à démontrer que la composition du béton à qualifier se comporte au moins aussi bien qu'une composition de référence dont le niveau de risque a été jugé acceptable, dans un environnement donné » [Rozière, 2007]. En général, la comparaison se fait à travers des essais de dégradation accélérée permettant de simuler les agressions liés à l'environnement étudié.
- Une troisième démarche est basée sur la **modélisation** physico-chimique des mécanismes de dégradation tels que la carbonatation [Hyvert, 2009], la pénétration des chlorures, la lixiviation ou l'attaque sulfatique [Bentz et al., 1996 ; Guidoum, 1994]. Ces modèles permettant de prédire la durée de vie d'une structure dans un environnement donné, nécessitent comme données d'entrée des valeurs d'indicateurs de durabilité, choisis judicieusement en fonction du type d'agression. Un problème majeur de cette démarche est la complexité et la pertinence des modèles (en particulier s'il y a plusieurs mécanismes d'agression simultanément ou si le milieu est partiellement saturé) [Mai-Nhu, 2013].

L'un des piliers de ces démarches est la notion d'indicateur de durabilité avec leurs définitions et leurs protocoles expérimentaux devant être fiables et robustes.

II.4.1 Application du concept de performance équivalente

L'approche performantielle définit une démarche comparative fondée sur des essais performantiels et des indicateurs de durabilité [FNTP, 2009].

Même si les finalités des annexes nationales développées au Portugal (*E 464, 2005*), en Belgique (*NBN B15, 2006*) ou aux Pays-Bas (*BRL 9340, 2004*) ne sont pas les mêmes, la méthodologie adoptée pour appliquer l'approche performantielle comparative reste globalement la même. Ainsi, il s'agit de montrer, dans tous les cas, que le béton à tester (ou le béton à qualifier) vérifie l'inégalité suivante :

$$\text{Indic Durabilité béton à qualifier} \leq \alpha \text{ Indic Durabilité béton de référence}$$

L'indicateur de durabilité est choisi en fonction des conditions d'environnement de l'élément (exemple : D_d pour ambiance saline selon le protocole NT Build 443)

Le coefficient α , toujours supérieur à 1, permet de prendre en compte la précision de l'essai (ou son incertitude...) et constitue une marge de sécurité.

Le problème de ce type d'approche reste la définition du béton de référence qui n'est pas formulé de la même manière que le béton à qualifier, tandis que certaines normes ne sont applicables que pour certaines conditions d'environnement (XC, XD, et XS pour la norme portugaise).

Critères de formulation du béton de référence :

Le béton de référence doit être conforme aux prescriptions de l'annexe NA.F de la norme NF EN 206, prescriptions variables en fonction de la classe d'exposition considérée.

Le béton de référence doit répondre :

- à des exigences générales, comme les prescriptions et valeurs limites des tableaux NA.F.1 ou NA.F.2.
- à des exigences spécifiques, définies en fonction de la classe d'exposition. Ces exigences spécifiques visent à garantir un niveau de performance du béton de référence tel que l'application du concept de performance équivalent conduise

globalement à une durabilité améliorée des ouvrages en comparaison avec l'approche prescriptive traditionnelle [FNTP, 2009].

II.4.2 L'utilisation des valeurs seuils des indicateurs de durabilité

Deux axes méthodologiques majeurs rendent possible l'évaluation de la durabilité "potentielle" d'un béton dans un environnement donné :

- le premier est centré sur l'analyse des données expérimentales obtenues au sein de différents laboratoires [AFGC, 2004],
- le second se base sur des méthodes numériques permettant de simuler le comportement des matériaux cimentaires dans leur environnement [Papadakis et al., 1991].

Compte tenu de notre sujet d'étude, nous nous focalisons uniquement sur la première méthodologie où l'évaluation de la durabilité se base sur l'analyse des données expérimentales.

L'objectif majeur de l'approche performantielle « comparative », explicitée dans le guide AFGC [AFGC, 2004], est de rendre possible une comparaison et un classement de formules de bétons sur la base des indicateurs de durabilité définis ci-dessus.

Pour cela, des niveaux d'exigence vis-à-vis de la durabilité sont définis à partir des classes de durée de vie définies dans l'EC0, elles-mêmes fonction de la catégorie de l'ouvrage. Des valeurs limites, dites « valeurs seuils », sont proposées pour chaque indicateur de durabilité et pour chaque type d'environnement.

Le Tableau I. 7 présente les classes et les valeurs limites relatives des indicateurs de durabilité généraux et des indicateurs de substitution. Comme évoqué précédemment, les indicateurs de durabilité généraux peuvent être remplacés par d'autres indicateurs plus spécifiques au problème posé, ou plus adaptés aux modèles mis en œuvre. Le Tableau I. 8 a été établi en tenant compte de cette modification et récapitule l'ensemble des valeurs seuils des indicateurs de durabilité appelés aussi indicateurs de performance en proposant des seuils pour différentes durées de vie (niveau) et différentes conditions d'exposition en distinguant la corrosion induite par la carbonatation (environnement XC) et la corrosion induite par les chlorures (XD, XS).

Ces seuils ont été définis à partir de résultat de la littérature et validés à partir d'une campagne d'essais sur bétons.

Il est à noter que, dans cette campagne expérimentale relative aux indicateurs de durabilité, quatre formules de béton de laboratoire et une formule de béton d'ouvrage d'art ont été choisies, afin de couvrir une gamme assez large de matériaux. De même, ce guide établit une correspondance entre les classes de durabilité (« Très faible », « Faible »...) et les types d'ouvrage. Par exemple :

- la classe de durabilité « faible » → ouvrages courants de bâtiment,
- la classe de durabilité « moyenne » → ouvrages courants de génie civil,
- la classe de durabilité « élevée » → grands ouvrages
- la classe de durabilité « très élevée » → les bétons à très hautes performances, ouvrages dits exceptionnels.

Les valeurs indiquées correspondent à des mesures réalisées selon les méthodes décrites dans ce guide sur des éprouvettes conservées dans l'eau pendant 3 mois après le coulage.					
	Classes et valeurs limites				
Durabilité potentielle	Très faible	Faible	Moyenne	Elevée	Très élevée
Porosité accessible à l'eau (%) P_{eau}	> 16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9
Porosité mesurée par intrusion de mercure (PHg max = 400 MPa et prétraitement par étuvage à T = 45 °C pendant 14 jours en présence de gel de silice) (%) PHg		13 à 16	9 à 13	6 à 9	3 à 6
Résistivité électrique ($\Omega.m$) ρ	< 50	50 à 100	100 à 250	250 à 1000	> 1000
Coefficient de diffusion <i>effectif</i> des chlorures ($10^{-12} m^2.s^{-1}$) D_{eff}	> 8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	< 0,1
Coefficient de diffusion <i>apparent</i> des chlorures (mesuré par essai de migration) ($10^{-12} m^2.s^{-1}$) $D_{\text{app(mig)}}$	> 50	10 à 50	5 à 10	1 à 5	< 1
Coefficient de diffusion <i>apparent</i> des chlorures (mesuré par essai de diffusion) ($10^{-12} m^2.s^{-1}$) $D_{\text{app(dif)}}$				< 5	
Perméabilité apparente aux gaz (à $P_{\text{entrée}} = 0,2 \text{ MPa}$ et après étuvage à T = 105 °C) ($10^{-18} m^2$) K_{gaz}	> 1000	300 à 1000	100 à 300	10 à 100	< 10
Perméabilité à l'eau liquide (à P_{max} par mesure directe du flux, après saturation, cf. § 7.2.4.1 et 7.2.4.2) ($10^{-18} m^2$) $k_{\text{liq}}^{(*)}$	> 10	1 à 10	0,1 à 1	0,01 à 0,1	< 0,01
Durabilité potentielle vis-à-vis de la corrosion des armatures					
Teneur en $Ca(OH)_2$ (% massique par rapport au ciment)	< 10	10 - 13	13 - 20	20 - 25	≥ 25
Durabilité potentielle vis-à-vis de l'alcali-réaction					
Teneur en $Ca(OH)_2$ (% massique par rapport au ciment)	≥ 20	12 - 20	8 - 12	5 - 8	< 5
Type de béton (indicatif et pour des formules simples)		B25 à B40	B30 à B60	B55 à B80	> B80
$(*)$: on notera la relation existant entre (k_{liq}) et le coefficient de perméabilité (k''_{liq}) qui est souvent utilisé et qui s'exprime en $m.s^{-1}$ [BARO 94] : $K_{\text{liq}} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot g}{\eta_{\text{eau}}} K_{\text{liq}} \cong 10^7 \cdot K_{\text{liq}}$					

Tableau I. 7 : Synthèse des classes et valeurs limites (indicatives) relatives aux indicateurs de durabilité [AFGC, 2004].

Indicateurs de durabilité sélectionnés et valeurs limites proposées (*) sur la base de tableau I. 7 en fonction du type d'environnement et de la durée de vie exigée, dans le cas où l'enrobage satisfait aux valeurs réglementaires. P_{eau} est donnée en %, $D_{\text{app}}(\text{mig})$ est donné en $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, K_{gaz} (à $S=0$ et à $P_{\text{entrée}}=0,2 \text{ MPa}$) est donnée en 10^{-18} m^2 et K_{liq} est donnée en 10^{-18} m^2 . Les valeurs correspondent à des mesures réalisées selon les méthodes décrites dans ce guide sur des éprouvettes conservées dans l'eau pendant 3 mois après le coulage (moyennes sur au moins 3 éprouvettes).							
	Type d'environnement	Durée de vie exigée	<30 ans	De 30 à 50 ans	De 50 à 100 Ans	De 100 à 120 ans	> 120 ans
		Catégorie d'ouvrage		Bâtiment	Bâtiment et ouvrages de génie civil	Grands ouvrages	Ouvrages dits exceptionnels
		Niveau d'exigence	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4	Niveau 5
Corrosion induite par carbonatation (30 mm)	1	Sec et très sec ($HR < 65\%$) ou humide en permanence	• $P_{\text{eau}} < 16$	• $P_{\text{eau}} < 16$	• $P_{\text{eau}} < 14$ (6)	• $P_{\text{eau}} < 12$ • $K_{\text{gaz}} < 100$	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $K_{\text{gaz}} < 10$
	2	Humide ($HR > 80\%$)	• $P_{\text{eau}} < 16$	• $P_{\text{eau}} < 16$	• $P_{\text{eau}} < 14$ (6)	• $P_{\text{eau}} < 12$ • $K_{\text{gaz}} < 100$	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $K_{\text{liq}} < 0,01$
	3	Modérément humide ($65 < HR < 80\%$)	• $P_{\text{eau}} < 15$	• $P_{\text{eau}} < 14$ (5)	• $P_{\text{eau}} < 12$ (7) • $K_{\text{gaz}} < 100$ (8)	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $K_{\text{gaz}} < 10$ (4)	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $K_{\text{gaz}} < 10$ • $K_{\text{liq}} < 0,01$
	4	Cycles fréquents d'humidification Séchage	• $P_{\text{eau}} < 16$	• $P_{\text{eau}} < 14$ (6)	• $P_{\text{eau}} < 12$ (7) • $K_{\text{liq}} < 0,1$ (9)	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $K_{\text{gaz}} < 10$ • $K_{\text{liq}} < 0,01$	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $D_{\text{app}}(\text{mig}) < 1$ • $K_{\text{gaz}} < 10$ • $K_{\text{liq}} < 0,01$
Corrosion induite par les chlorures (e = 50 mm)	5	5.1 $[\text{Cl}^-]$ Faible (1)	• $P_{\text{eau}} < 16$	• $P_{\text{eau}} < 15$	• $P_{\text{eau}} < 14$	• $P_{\text{eau}} < 12$ • $D_{\text{app}}(\text{lmig}) < 20$ • $K_{\text{liq}} < 0,1$ (3)	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $D_{\text{app}}(\text{mig}) < 10$ • $K_{\text{gaz}} < 10$ • $K_{\text{liq}} < 0,01$
		5.2 $[\text{Cl}^-]$ forte (2)	• $P_{\text{eau}} < 14$	• $P_{\text{eau}} < 11$	• $P_{\text{eau}} < 11$ • $D_{\text{app}}(\text{mig}) < 2$ • $K_{\text{liq}} < 0,1$ (3)	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $D_{\text{app}}(\text{mig}) < 1$ • $K_{\text{gaz}} < 10$ • $K_{\text{liq}} < 0,01$	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $D_{\text{app}}(\text{mig}) < 1$ • $K_{\text{gaz}} < 10$ • $K_{\text{liq}} < 0,01$
	6	Immersion dans l'eau contenant des chlorures	• $P_{\text{eau}} < 15$	• $P_{\text{eau}} < 13$	• $P_{\text{eau}} < 13$ • $D_{\text{app}}(\text{mig}) < 7$	• $P_{\text{eau}} < 12$ • $D_{\text{app}}(\text{lmig}) < 5$	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $D_{\text{app}}(\text{lmig}) < 1$
	7	Zone de marnage	• $P_{\text{eau}} < 14$	• $P_{\text{eau}} < 11$	• $P_{\text{eau}} < 11$ • $D_{\text{app}}(\text{mig}) < 3$ • $K_{\text{liq}} < 0,1$ (3)	• $P_{\text{eau}} < 10$ • $D_{\text{app}}(\text{mig}) < 2$ • $K_{\text{gaz}} < 100$ • $K_{\text{liq}} < 0,05$	• $P_{\text{eau}} < 9$ • $D_{\text{app}}(\text{mig}) < 1$ • $K_{\text{gaz}} < 10$ • $K_{\text{liq}} < 0,01$
(*) Ces valeurs peuvent être adoptées pour tenir compte des spécificités de l'opération de construction dans le cadre d'une approche globale. Elles sont également susceptibles d'évoluer en fonction du retour d'expérience et du développement de méthodes ou de modèles plus précis. (1) : concentration en chlorures libres à la surface $cs \leq 10 \text{ g.L}^{-1}$ (2) : concentration en chlorures libres à la surface $cs \geq 100 \text{ g.L}^{-1}$ [cs ou c_{seq} ou cs_{max} (cf. §5.1.2 et annexe 13)] (3) : <u>alternative</u> : $K_{\text{gaz}} < 100.10^{-18} \text{ m}^2$ (4) : <u>alternative</u> : $K_{\text{liq}} < 0,01.10^{-18} \text{ m}^2$ (5) : <u>alternative</u> : $P < 15 \%$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \geq 25 \%$ (6) : <u>alternative</u> : $P < 16 \%$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \geq 25 \%$ (7) : <u>alternative</u> : $P < 14 \%$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \geq 25 \%$ (8) : <u>alternative</u> : $K_{\text{gaz}} < 300.10^{-18} \text{ m}^2$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \geq 25 \%$ (9) : <u>alternatives</u> : 1) $K_{\text{gaz}} < 100.10^{-18} \text{ m}^2$ 2) $K_{\text{gaz}} < 300.10^{-18} \text{ m}^2$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \geq 25 \%$							

Durabilité potentielle faible	
Durabilité potentielle moyenne	
Durabilité potentielle élevée	
Durabilité potentielle très élevée	

Tableau I. 8 : Valeurs limites proposées pour des indicateurs de durabilité [AFGC, 2004].

Les tableaux 'Tableau I. 7 et Tableau I. 8 ont été élaborés sur la base des connaissances scientifiques et techniques (études en laboratoires, retour d'expérience sur chantier, autocontrôle) acquises en France et à l'étranger en 2004 en s'appuyant sur des modes opératoires, des recommandations, des règlements et des normes établis à cette période.

III. Les outils des approches performantielles

Dans le chapitre précédent, il apparaît que l'utilisation de l'approche performantielle nécessite l'emploi de la durabilité de type comparative. En effet, les outils communs aux trois approches sont les **indicateurs de durabilité**. Ils sont des paramètres essentiels pour l'évaluation et la prédiction de la durabilité du matériau et de la structure vis-à-vis du processus de dégradation considéré [Baroghel-Bouny, 2006]. Le guide AFGC « *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages* » [AFGC, 2004] distingue deux catégories d'indicateurs de durabilité :

- les indicateurs généraux propres à tous les bétons,
- les indicateurs spécifiques propres à une dégradation particulière.

Un inventaire des principaux essais permettant de mesurer ces indicateurs est effectué. Puis, sont présentées les valeurs seuils de ces indicateurs définies en particulier dans le guide AFGC [AFGC, 2004].

Les indicateurs de durabilité :

Plusieurs travaux de recherche observent que la valeur de la résistance en compression, indicateur traditionnel de la performance des bétons, n'est désormais plus suffisante pour évaluer la durabilité potentielle des bétons et pour sélectionner une formule devant satisfaire des critères relatifs à la durabilité [Ho et Lewis, 1988 ; Fornasier et al., 2003 ; Bentur et Mitchell, 2008].

Les indicateurs de durabilité sont des paramètres qui permettent d'évaluer et de déterminer la durabilité des bétons. Comme un béton d'enrobage fournit, dans un premier temps, une barrière physique (la porosité, l'absorption, la perméabilité et la diffusivité), et dans un deuxième temps, une protection chimique (la réactivité et la solubilité), les indicateurs de durabilité sont destinés à évaluer ces barrières au travers de tests spécifiques.

III.1 Les indicateurs de durabilité généraux

Les indicateurs de durabilité généraux permettent d'évaluer la durabilité de tout type de bétons. Cinq indicateurs de durabilité généraux sont identifiés dans le guide AFGC [AFGC, 2004].

III.1.1 La porosité accessible à l'eau (AFPC-AFREM, 1998) (NF P 18 – 459)

La porosité est le premier facteur qui apparaît comme fondamental dans la caractérisation des bétons. Il est important de limiter la porosité car elle affecte la durabilité des ouvrages et peut conduire à une perte de capacité structurale en influençant la résistance en compression et d'autres propriétés du béton. La porosité volumique totale φ d'un matériau est définie par (cf. Eq I- 5) :

$$\varphi = \frac{V_p}{V_T} \times 100 \quad \text{avec} \quad V_T = V_p + V_s \quad \text{Eq I- 5}$$

où V_T : volume total d'un échantillon de matériau,

V_p : volume poreux de l'échantillon,

V_s : volume solide de l'échantillon.

La porosité diminue au cours du temps avec la progression de l'hydratation du ciment. Les paramètres de transfert comme la diffusivité ou la perméabilité dépendent largement de la porosité. Cependant, deux bétons peuvent avoir, pour une même porosité, des diffusivités ou des perméabilités différentes. En effet, la proportion volumique des vides dans un matériau n'est pas un critère suffisant pour caractériser les propriétés de transfert des bétons. Deux autres paramètres sont à considérer :

- la distribution de la taille des pores,
- la connectivité et la tortuosité des réseaux poreux.

D'une manière générale, tous les phénomènes de transfert dépendent de la taille des pores. L'ensemble des pores (cf. Figure I. 1) est constitué :

- des pores capillaires : ($0,01 \mu\text{m} < \varnothing \text{ pore} < 5,00 \mu\text{m}$) vestiges des espaces inter granulaires de la pâte fraîche. Ils sont directement liés au rapport E/C et à l'hydratation.
- Les pores des hydrates désignent les espaces inter-feuillets ou les pores de gel : ($\varnothing \text{ pore} < 40 \text{ \AA}$) qui sont associés à la formation des hydrates et qui, au contraire de la famille précédente, dépendent faiblement du rapport E/C.

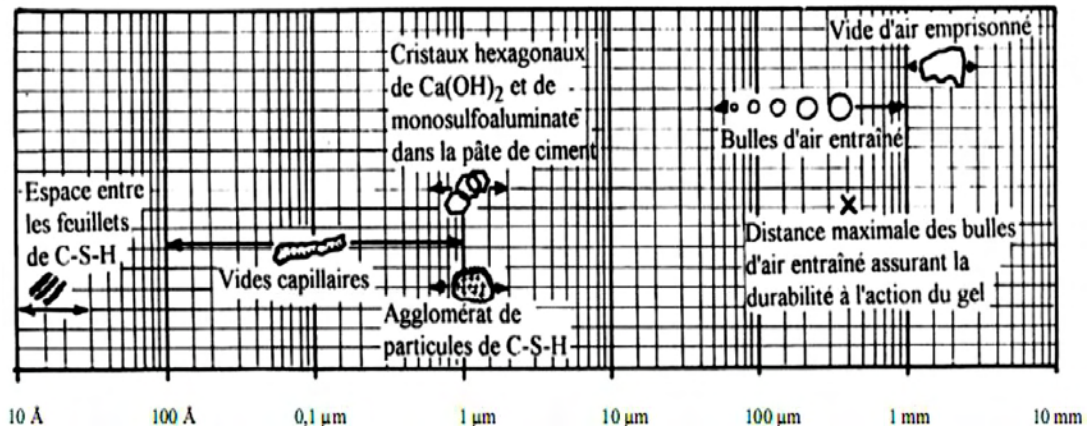


Figure I. 1 : Répartition porométrique dans le béton [Mehta, 1993].

Les propriétés de transfert des matériaux ne dépendent pas que de la valeur de la porosité globale et de la taille de pores, mais, ils dépendent aussi de la connectivité et de la tortuosité des pores. Mehta [Mehta, 1993] distingue trois catégories de familles de pores en caractérisant l'interconnexion du réseau :

- les pores interconnectés qui forment un espace continu dans le milieu poreux et qui ont un impact majeur sur les propriétés de transport du matériau,
- les pores isolés (ou occlus) qui constituent la porosité fermée et ne communiquent pas avec le milieu extérieur,
- les pores aveugles (ou bras morts) et qui sont connectés uniquement par une voie accessible à un fluide extérieur et qui ne participent pas au transport.

III.1.2 La perméabilité aux gaz (AFPC-AFREM, 1998) (NF P 18 – 463)

La perméabilité aux gaz est un indicateur de durabilité général majeur qui évalue la capacité du matériau vis-à-vis de la pénétration d'agents agressifs [Care et Derkx, 2011].

La perméabilité traduit l'aptitude d'un matériau à se laisser traverser par un fluide liquide ou gazeux sous l'effet d'un gradient de pression. Selon l'équation Eq I- 6, la perméabilité k d'un milieu poreux est définie par la relation de Darcy [Darcy, 1856] qui exprime le débit volumique Q d'un fluide de viscosité μ qui traverse une épaisseur dx de matériau de section apparente A sous la différence de pression dp (cf. Figure I. 2).

$$Q = \frac{k}{\mu} A \frac{dp}{dx} \quad \text{Eq I- 6}$$

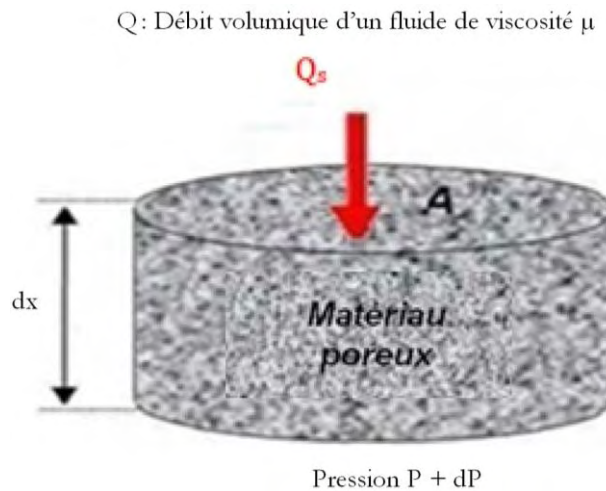


Figure I. 2 : Concept de la perméabilité d'un milieu poreux selon [Darcy, 1856].

III.1.3 Le coefficient de diffusion des Cl^- (NTBuild492)

La diffusion désigne le processus de transport d'un constituant liquide ou gazeux dans un milieu donné sous l'effet de son agitation aléatoire à l'échelle moléculaire sous un gradient de concentration.

On observe deux formes de transport par diffusion dans les bétons :

- L'une en phase liquide : cela concerne le transport d'espèces en solution dans la phase aqueuse interstitielle des pores du matériau (par exemple, les chlorures),
- L'autre en phase gazeuse : il s'agit du transport de gaz par diffusion dans l'air contenu dans la porosité et les fissures du matériau. Cela concerne, en particulier, le dioxyde de carbone.

On définit le coefficient de diffusion effectif d'une espèce ionique (les chlorures par exemple) diffusant dans la solution interstitielle saturant un matériau poreux par la première loi de Fick (cf. Eq I- 7) :

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}c} \quad \text{Eq I- 7}$$

Où J ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) : flux massique de fluide diffusant par unité de temps et de surface,

D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) : diffusivité,

c (kg.m^{-3}) : concentration en fluide diffusant.

À partir de cette dernière équation, on calcule le coefficient de diffusion D_a en tenant compte des interactions (des effets de la variation de section des pores). On exprime la diffusion apparente D_a (m^2/s) à partir de l'équation Eq I- 8.

$$D_a = D \tau \frac{p}{T} \quad \text{Eq I- 8}$$

où p (%) la porosité,

τ coefficient de la constrictivité,

T coefficient de la tortuosité.

Mesurer un coefficient de diffusion sur un matériau cimentaire de volume représentatif est très long (8 à 9 semaines sont nécessaires pour obtenir des résultats dans le cas d'un mortier de 1 cm d'épaisseur et de rapport E/C de 0,5 [Bigas, 1994]).

Par conséquent, des tests accélérés ont été développés en imposant un champ électrique. L'essai NT Build 492 est l'essai le plus fréquemment utilisé afin de déterminer la résistance du matériau vis-à-vis de la pénétration des chlorures. Il permet de déterminer un coefficient de migration en régime non stationnaire.

III.1.4 La teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (LCPC M48)

D'autres indicateurs de durabilité peuvent être utilisés dans le cadre d'une approche performantielle. En particulier, un indicateur semble pertinent compte-tenu de notre problématique (étude de la durabilité en ambiance carbonatée XC) et caractérisant la barrière chimique : « il s'agit de la teneur en Portlandite » (ou hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$). En effet, comme nous le détaillerons dans le chapitre IV, plus la teneur en Portlandite d'un béton sera élevée, plus on observera la dissolution de ce produit d'hydratation du clinker pour former du carbonate de calcium. Ainsi, la quantité de Portlandite de la pâte de ciment est un paramètre essentiel pour comprendre les mécanismes de carbonatation [Baroghel-Bouny, 2004-a]. Il faut noter que cet indicateur est souvent une donnée d'entrée majeure dans les modèles de prédiction.

III.2 Les indicateurs de substitution

Les indicateurs de durabilité généraux peuvent être remplacés par des paramètres qui sont souvent plus faciles à déterminer, plus spécifiques aux problèmes posés ou plus adaptés aux modèles mis en œuvre. On trouvera donc parmi les indicateurs de substitution :

- La porosité par injection de mercure [Baroghel-Bouny et al., 2000],
- La résistivité électrique [Andrade et al., 2001],
- La quantité d'électricité selon l'essai AASHTO [Norme ASTM C 1202],
- Le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone CO₂ [Papadakis et al., 1991] ou d'O₂ [Tutti, 1982; Houst et Wittmann, 1994],
- Le coefficient de diffusion de l'eau tritiée [NF EN 12390-8].

L'Indicateurs de substitution à l'absorption d'eau par capillarité (AFPC, 1997) :

L'absorption capillaire caractérise l'aptitude d'un matériau poreux à absorber et à véhiculer un fluide par capillarité. Le plus souvent, le fluide concerné est l'eau.

Ce mécanisme de transfert d'eau dépend, d'une part de la structure poreuse et d'autre part de l'humidité relative du béton. L'absorption capillaire dépend essentiellement de la porosité du béton et de la taille des pores selon la loi de Jurin [Jurin, 1718]. Dans notre travail, nous avons utilisé l'absorption d'eau par remontée capillaire car la porosité interconnectée joue un rôle primordial dans la durabilité des ouvrages en béton.

On définit alors la sorptivité S (la vitesse d'absorption par remontée capillaire) par l'équation suivante [Marty, 1995] (cf. Eq I- 9) :

$$M(t) = S t^{1/2} \quad \text{Eq I- 9}$$

où $M(t)$ [kg/m²] : masse d'eau absorbée par unité de surface

S [kg/m².s^{-1/2}] : la sorptivité

t [s] : temps

III.3 Les indicateurs de durabilité spécifiques

Pour avoir une bonne estimation de la durabilité des ouvrages, il peut s'avérer nécessaire de compléter le panel d'indicateurs généraux par des indicateurs spécifiques [AFGC, 2004]. Selon la classe d'exposition des ouvrages (la pénétration de chlorures XS, la carbonatation des bétons XC, les attaques sulfatiques XA), un indicateur de durabilité spécifique est défini. Dans la plupart des cas, il s'agit d'un essai de dégradation accélérée. Par exemple, pour le cas de la prévention des dégradations dues à la carbonatation, un essai de carbonatation accélérée permet de mesurer une profondeur de carbonatation [AFGC, 2004]. Or, à l'heure actuelle, le protocole de l'essai ne fait pas

consensus au sein de la communauté scientifique et technique comme nous le verrons dans le chapitre IV.

Synthèse :

Les approches performantielles définies dans le paragraphe II.4, à savoir l'approche performantielle « comparative » basée sur la définition de valeurs seuils des indicateurs de durabilité et l'approche performantielle résultant de l'application du concept de performance équivalente, reposent toutes deux sur des outils fondamentaux communs : les indicateurs de durabilité.

Le guide AFGC [AFGC, 2004] établit une comparaison et propose un classement de formules de bétons sur la base de ces indicateurs de durabilité. Ces indicateurs, parfois déterminés expérimentalement à partir d'essais de dégradations accélérées, à partir de modes opératoires généralement harmonisés, sont supposés « retranscrire » au mieux le ou les mécanismes de dégradation identifiés dans une classe d'exposition donnée.

Or, ces indicateurs sont définis à partir d'essais de laboratoire, menés sur des formulations de béton bien connues, dans des conditions expérimentales maîtrisées. In situ, les compositions des bétons peuvent parfois fluctuer, les conditions expérimentales sont souvent difficilement contrôlables et le matériau est soumis à un chargement mécanique ce qui engendre déformations, contraintes et fissuration. De même, les protocoles expérimentaux de certains indicateurs de durabilité font encore l'objet de discussions. En particulier, on peut citer la profondeur de carbonatation, indicateur spécifique majeur car représentatif de la classe d'exposition la plus fréquente pour un ouvrage : la classe XC.

Dans le cadre de ce travail, nous avons donc choisi d'étudier le comportement de plusieurs bétons dans cet environnement particulier. Par conséquent, nous définirons dans le chapitre suivant la carbonatation, en explicitant les mécanismes physico-chimiques ainsi que les paramètres qui influent sur ce phénomène puis nous présenterons les principaux protocoles d'essais de la profondeur de carbonatation.

IV. Un indicateur de durabilité spécifique vis-à-vis de la carbonatation

IV.1 Qu'est-ce que la carbonatation d'un béton ?

La carbonatation résulte de la pénétration du gaz carbonique dans le réseau poral et les fissures du béton. Elle affecte la durabilité des structures en béton non pas tant parce qu'elle endommage ce dernier (au contraire, la carbonatation a une action plutôt favorable) mais en favorisant la corrosion des armatures. Elle a donc un impact néfaste majeur sur toute structure en béton armé (cf. Figure I. 3). Cet impact est cependant variable en fonction des conditions d'environnement de la construction et des propriétés du matériau.



Figure I. 3 : Eclatement du béton d'enrobage dû à la carbonatation [Vu, 2011].

La carbonatation du béton est prise en compte par la classe d'exposition XC (corrosion induite par carbonatation) dans la norme *NF EN 206*. Les sous-classes XC1 à XC4 s'expliquent par l'exposition du béton à l'humidité et à l'air en distinguant le degré d'humidité de l'environnement et l'alternance de cycles d'humidité et de séchage.

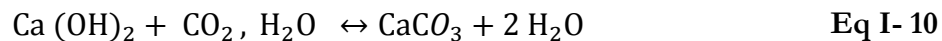
Après une description des mécanismes physico-chimiques mis en jeu, seront analysés les paramètres qui influent sur le phénomène de carbonatation en distinguant les paramètres de l'environnement de ceux liés à la formulation du béton. Les principales méthodes permettant de quantifier la profondeur carbonatée seront ensuite présentées.

IV.2 Mécanismes physico-chimiques de la carbonatation

IV.2.1 Processus chimiques et transformations minéralogiques

IV.2.1.1 Processus chimiques

La carbonatation peut se résumer, dans le cadre d'une approche simplifiée, par la réaction chimique du dioxyde de carbone dissout dans la solution interstitielle du béton avec les produits d'hydratation du clinker, en particulier la Portlandite Ca(OH)_2 mais aussi les silicates de calcium hydratés notés communément C-S-H. D'après Thiéry [Thiéry, 2005], la carbonatation de la Portlandite et celle des silicates de calcium hydratés sont simultanées mais avec une cinétique plus rapide pour la Portlandite. Cette hypothèse s'explique par le fait que la Portlandite possède une solubilité plus grande ($1,6 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C) [Taylor, 1997]. En présence du dioxyde de carbone la Portlandite est consommée pour former du carbonate de calcium (CaCO_3), selon l'équation (cf. Eq I- 10). L'une des conséquences de la consommation de la Portlandite est la chute du pH de la solution interstitielle du béton d'environ 13 à 9 ce qui a pour conséquence la dépasseivation des armatures [Chaussadent, 1997]. La dégradation provient, selon certains auteurs, essentiellement de la réaction avec la Portlandite [Papadakis et al., 1991 ; Thiéry, 2005] selon l'équation bilan suivante :

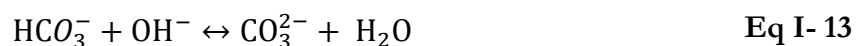
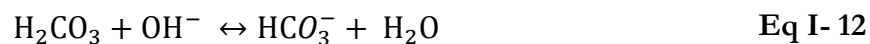


Mais cette réaction globale de carbonatation de la matrice cimentaire peut être décomposée en plusieurs séquences :

Séquence 1 : passage du gaz carbonique de l'état gazeux à l'état liquide



Séquence 2 : réactions acido-basiques impliquant les ions carbonates et l'eau



Séquence 3: dissolution de la portlandite



Séquence 4 : précipitation du carbonate de calcium



Deux étapes majeures vis-à-vis de la cinétique des réactions ont été mises en évidence :

- la dissociation des dihydrogénocarbonates H_2CO_3
- la dissolution de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Les mécanismes du processus de carbonatation de la Portlandite sont illustrés par [Thiery, 2005] (cf. Figure I. 4).

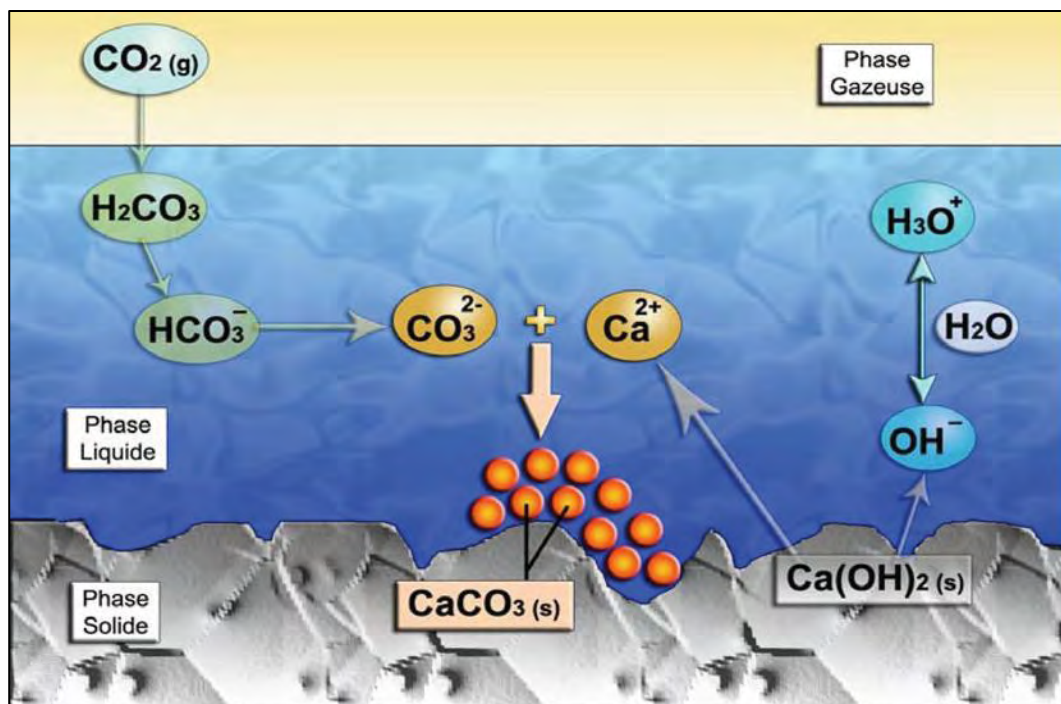


Figure I. 4 : Mécanismes de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Thiery, 2005].

IV.2.1.2 Transformations minéralogiques

A la suite des réactions chimiques, l'analyse microstructurale de la zone carbonatée et le front de virage de phénolphthaléine font apparaître cinq zones successives représentées par [Glasser et Matschi, 2007 ; Drouet, 2010] de façon schématique (cf. Figure I. 5 et Figure I. 6).

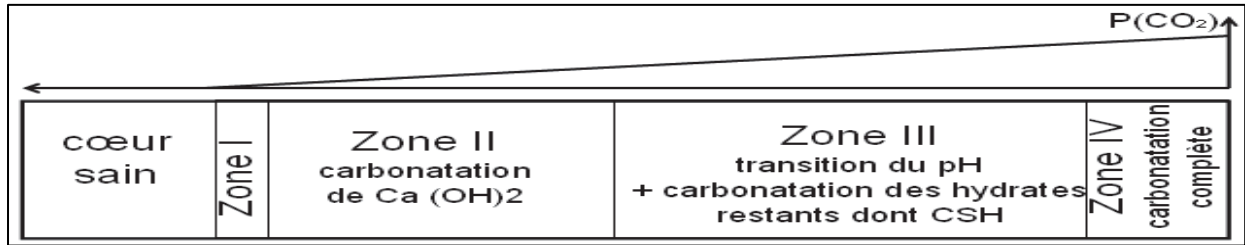


Figure I. 5 : Représentation schématique d'une zone carbonatée. Relation avec le profil de CO₂ absorbé [Glasser et Matschi, 2007].

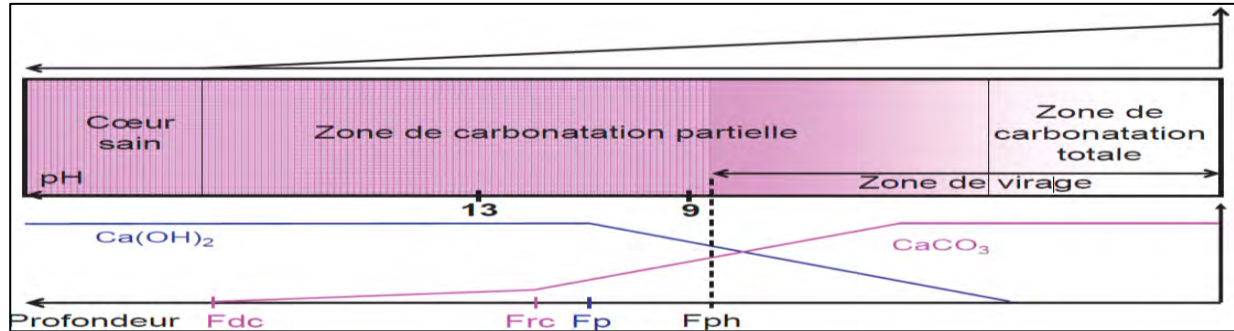
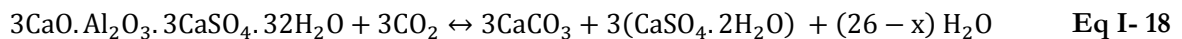
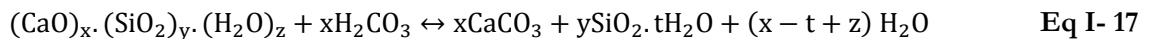


Figure I. 6 : Profil de carbonatation. Corrélation entre la zone de virage révélée par la phénolphthaléine, le pH et les analyses par DRX de la calcite et de la Portlandite [Drouet, 2010].

A proximité du cœur sain, [Drouet, 2010] identifie une zone (zone I) qui se caractérise par la diminution des monosulfoaluminates par rapport à la zone saine, la présence d'ettringite et la formation en chaîne d'hémicarboaluminates puis de monocarboaluminates. La valeur du pH dans cette zone est de 12,5.

Dans la zone II, on observe une transformation de la Portlandite en calcite (cf. Eq I- 10). La valeur du pH se maintient à 12,5.

Dans la zone III, toute la Portlandite est transformée. Les autres hydrates commencent à se carbonater (C-S-H, ettringite) selon les équations (cf. Eq I- 17 et Eq I- 18). Le pH diminue de 12,5 à 9,9 lorsque toute la Portlandite est consommée.



Dans la zone IV, on est dans une phase totalement carbonatée avec un seuil maximal de calcite et de gypse. La Portlandite et les C-S-H ont totalement été transformés et le pH de cette zone est inférieur à 8.

IV.2.2 Processus physiques

Le CO_2 naturellement présent dans l'atmosphère pénètre dans le béton à travers le réseau poral et les fissures. Il se dissout dans la solution interstitielle des bétons, et réagit avec la Portlandite (cf. Eq I- 10) et les silicates de calcium hydratés (C-S-H) (cf. Eq I- 17 et Eq I- 18) pour former du carbonate de calcium (CaCO_3). Cette réaction libère de l'eau ce qui freine fortement la progression de la carbonatation [Chaussadent, 1997]. En effet, le coefficient de diffusion du CO_2 à travers la solution interstitielle est 10^4 fois plus faible en phase liquide qu'en phase gazeuse. En revanche, cette eau entretient le mécanisme réactionnel de dissolution des hydrates puisque celui-ci ne se produit qu'en phase liquide.

Pour quantifier le résultat de la compétition de ces deux phénomènes sur le processus de carbonatation, nous nous intéressons à l'évolution de la microstructure du matériau cimentaire avant et après carbonatation. Ainsi, plusieurs auteurs ont étudié avant et après carbonatation l'évolution de la porosité au mercure de pâtes de ciment ou de mortiers, l'évolution de la distribution de la taille des pores ou encore la surface spécifique. Nous présentons des résultats de la littérature concernant la variation de ces différentes propriétés en distinguant les résultats obtenus après des essais de carbonatation naturelle puis de carbonatation accélérée.

- Pour des essais de carbonatation naturelle ou des essais accélérés avec une concentration en $\text{CO}_2 \leq 1\%$:

[Pibblajavaara, 1968] a étudié l'évolution de la répartition porale de pâtes de ciment à base de CEM I de rapports E/C de 0,3, 0,4 et 0,5 carbonatées 32 mois en carbonatation naturelle. Il montre que la carbonatation affecte plus les gros pores (en diminuant leur diamètre) que les petits pores. Sur la pâte de ciment de E/C 0,3, une réduction de près de 40 % de la surface spécifique est également mise en évidence.

[Houst et Witmann, 1994] obtiennent des résultats sensiblement identiques sur des pâtes de ciment de E/C variant de 0,3 à 0,8, après 32 mois de carbonatation naturelle. Une chute de porosité totale au mercure de 27 à 15% est ainsi mesurée. Cette diminution de porosité s'explique par le fait que le volume molaire des produits de carbonatation est supérieur à celui des réactifs [Pibblajavaara, 1968]. Ainsi, le volume molaire de la Portlandite est de $33,1 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$ contre $36,9 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$ pour le carbonate de calcium.

[Johannesson et Utgennant, 2001] observent une forte augmentation du volume de la famille des pores 2-7 (nm) sur des mortiers (E/C=0,5) carbonatés avec un taux de CO_2 inférieur à 1%. Cependant, ils mesurent une surface spécifique plus faible.

[*Denaele et al., 1992*] ont évalué l'évolution de la microstructure de mortiers de ciment CEM I soumis à un essai de carbonatation à l'aide d'un essai de percolation avec une solution chargée en CO_2 . Ils observent également une précipitation préférentielle des carbonates de calcium dans les gros pores et donc une augmentation du volume des petits pores (2-10 nm). En revanche, la surface spécifique des mortiers carbonatés est plus élevée que sur mortiers « sains », avec une variation observée de 15 à 80%.

- Pour des essais de carbonatation accélérés avec une concentration en $\text{CO}_2 > 1\%$:

[*Ngala et Page, 1997*] ont mesuré la porosité au mercure de pâtes de ciment à base de CEM I, avec et sans additions minérales (cendres volantes et laitier de haut fourneau), pour différents E/C (variant de 0,4 à 0,7), avant et après carbonatation accélérée totale (5% de CO_2). Ils ont observé, d'une part, une baisse de porosité totale de 30% à 15% et d'autre part, une augmentation de la proportion des gros pores (de rayon supérieur à 30 nm). De plus, pour les pâtes de ciment à base de ciment CEM I, l'augmentation de la proportion des gros pores est moins marquée que pour les pâtes contenant des additions minérales. Cet effet serait dû à la formation de gel de silice suite à la décomposition du gel de C-S-H (cf. Eq I- 17 et Eq I- 18), après une longue exposition au CO_2 . La présence des additions minérales (telles que le laitier, la cendre volante et le métakaolin) dans la pâte augmente la proportion de C-S-H et par conséquent la quantité de gel de silice formé, en s'accompagnant d'une diminution de la quantité initiale de Portlandite [*Anstice et al., 2005*].

[*Hyvert, 2009*] a étudié la carbonatation de mortiers confectionnés à base de CEM I, CEM II, CEM III, de rapport E/C=0,50 en condition de carbonatation naturelle et accélérée. Il observe une diminution significative de la porosité au mercure (de 8 à 40%) des trois mortiers carbonatés par rapport aux mortiers sains (cf. Tableau I. 9) ceci en carbonatation naturelle ou accélérée. Il faut noter que les porosités mercure de tous les échantillons sont plus faibles en carbonatation accélérée qu'en carbonatation naturelle.

Mortier à base de	CEM I	CEM II	CEM III
Carbonatation naturelle			
Mortier non carbonaté pendant 156 jours sous teneur atmosphérique de CO ₂	14,4%	13,9%	12,3%
Carbonatation naturelle			
Mortier carbonaté pendant 296 jours sous teneur atmosphérique de CO ₂	12,9%	12,2%	11,3%
Carbonatation accélérée			
Mortier carbonaté pendant 157 jours dans une ambiance à 50% de CO ₂	8,8%	10,8%	8,3%

Tableau I. 9 : Porosité au mercure d'échantillons de mortiers soumis à des essais de carbonatation naturelle ou accélérée [Hyvert, 2009].

[Ranaivomanana, 2010] obtient des résultats sensiblement identiques sur une pâte de ciment CEM I de E/C = 0,5 après une carbonatation accélérée sous pression partielle du CO₂ de 50%. La chute de porosité mercure est toutefois plus importante (de 27 à 15%).

[Thiery, 2005], en carbonatant des pâtes de CEM I à différents E/C (0,25 à 0,60), via un essai de carbonatation accélérée sous pression du CO₂ à 50%, observe une réduction de la famille de pores de tailles comprises entre 10 nm et 20 nm pour les matériaux de E/C supérieurs à 0,35 et comprise entre 6nm et 10nm pour les matériaux de E/C=0,25 (cf. Figure I. 7). Il note que ces familles de pores correspondent à la porosité inter hydrates selon la classification proposée par Baroghel-Bouny (10 nm ≤ rp ≤ 100 nm) [Baroghel-Bouny, 1994]. Ces résultats montrent que la carbonatation des C-S-H engendre la formation d'un gel de silice très poreux autour des cristaux de Portlandite. Ceci est confirmé par les résultats obtenus par [Anstice et al., 2005].

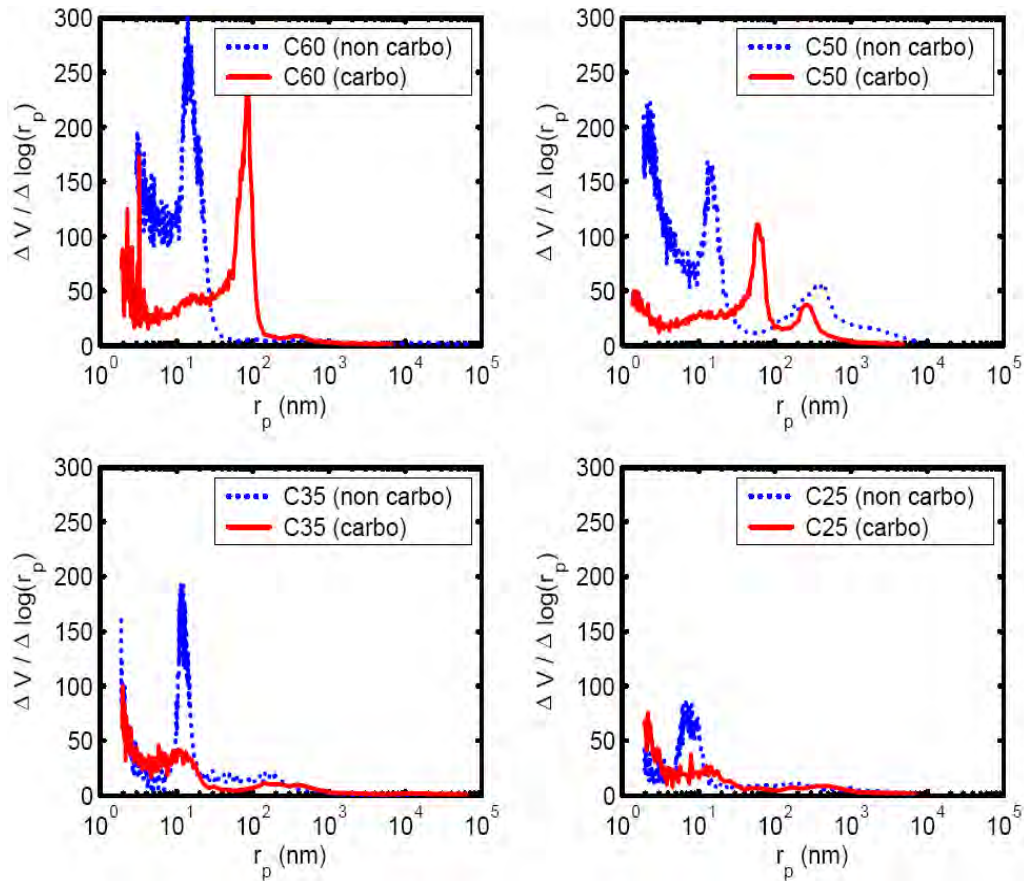


Figure I. 7 : Evolution de la distribution de la taille des pores d'une pâte de ciment avant et après carbonatation [Thiery, 2005].

[Houst, 1992] a effectué des mesures de surface spécifique par la méthode BET, en utilisant la vapeur d'eau comme adsorbant, sur une pâte de ciment CEM I avant et après carbonatation ($E/C=0,5$). Il observe une diminution significative de la surface spécifique qui passe de 134 à 60 m^2/g . Ce résultat est confirmé par [Ranaivomanana, 2010] qui observe que la surface spécifique est quasiment réduite de moitié pour une pâte carbonatée après une carbonatation accélérée sous pression partielle du CO_2 de 50% (cf. Tableau I. 10). [Pihlajavaara, 1968] conforme aussi cette observation à partir de pâtes de ciment CEM I de rapport E/C de 0,3 en carbonatation naturelle pendant 32 mois. [Thiery, 2005] confirme aussi sur des pâtes de ciment CEM I quel que soit le rapport E/C .

	Pâte saine	Pâte carbonatée
Surface spécifique totale (m²/g)	78,37	30,60
Rayon moyen des pores (nm)	5,50	7,50
Porosité (%)	Mercure	27
	Eau	15
		30

Tableau I. 10 : Caractéristiques de la structure poreuse d'une pâte saine et d'une pâte carbonatée [Ranaivomanana, 2010].

En conclusion, trois résultats majeurs concernant l'évolution de la structure des réseaux poreux lors du processus de carbonatation ont été mis en évidence essentiellement sur des pâtes de ciment, après des essais de carbonatation (accélérés ou non) :

- une diminution globale de la porosité totale du matériau cimentaire (de 8 à 40%) car le volume molaire des produits de carbonatation est supérieur à celui des réactifs,
- une modification de la répartition des volumes poreux et de la taille des pores en fonction du taux de CO₂. Ainsi, en carbonatation naturelle ou pour des taux de CO₂ faibles, on observe une diminution du volume des gros pores et/ou le raffinement de la structure poreuse. Au contraire, en carbonatation accélérée, l'effet de la carbonatation sur la microstructure se traduit par une augmentation de la proportion des gros pores (supérieurs à 30 nm), conséquence de la formation de gel de silice amorphe résultant de la carbonatation des C-S-H,
- le plus souvent, une diminution de plus de 40% de la surface spécifique de pâtes de ciment CEM I carbonatées. Des résultats contradictoires sont toutefois observés, vraisemblablement liés à l'influence de facteurs expérimentaux propres à la méthode de mesure. On peut citer par exemple le colmatage local de la porosité par les produits de carbonatation formés qui s'avère plus rapide dans le cas des essais accélérés.

IV.3 Les paramètres influents du phénomène de carbonatation

Le processus de carbonatation des bétons est influencé par de nombreux paramètres. Nous analyserons tout d'abord les facteurs de l'environnement (la concentration en CO₂, l'humidité relative, la température), puis les facteurs liés à la composition et à la conservation du béton.

IV.3.1 L'environnement

IV.3.1.1 Concentration en CO_2

[Nischer, 1984] cité dans [Hyvert, 2009] a mesuré la profondeur de carbonatation de bétons de résistances en compression de 15 à 60 MPa en conditions naturelles et accélérées (0,2% CO_2) (cf. Figure I. 8). Il montre, comme [Parrot, 1987], que pour un béton donné, la profondeur de carbonatation et la dispersion des mesures sont d'autant plus élevées que la concentration en CO_2 augmente.

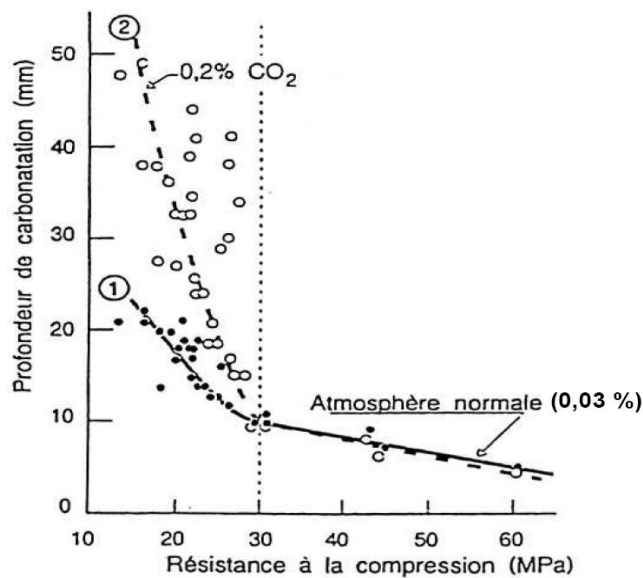


Figure I. 8 : Influence de la teneur en dioxyde de carbone sur la carbonatation [Nischer, 1984].

Les études menées par [Anstive et al., 2005] concernant l'évolution de la profondeur de carbonatation de pâtes de ciment de rapport E/C de 0,6, pour différents taux de CO_2 (0,03%, 5%, 100%) et à différentes humidités relatives (50% et 80%) ont mis en évidence, outre la corrélation attendue entre profondeur carbonatée et teneur en CO_2 , une chute de porosité totale et une augmentation de la masse volumique pour tous les échantillons avec l'augmentation de la concentration en CO_2 . Cette diminution de la porosité peut conduire à un colmatage du réseau poreux et ensuite freiner le processus de carbonatation.

La Figure I. 9 illustre les travaux d'Hyvert [Hyvert, 2009] qui a étudié, à partir d'analyses thermogravimétriques, de DRX ou de porosimétrie mercure de mortiers carbonatés à différentes taux de CO_2 (0,03%, 10%, 25%, 50%), l'effet du taux de CO_2 sur le processus de carbonatation. On constate, sur la Figure I. 9, que la profondeur de carbonatation pour les mortiers en ambiance

naturelle (0,03%) est relativement faible. En revanche, elle augmente nettement pour des ambiances à 10%, 25% ou 50% avec cependant quasiment aucune différence entre ces trois taux de CO_2 .

Selon l'auteur, ces résultats pourraient s'expliquer de la manière suivante : il existerait deux sources possibles de calcium carbonatable, d'une part la Portlandite, l'ettringite et les aluminates, dont le calcium est totalement carbonatable et d'autre part les C-S-H. Il note que la fraction carbonatable de C-S-H est fortement liée à la pression partielle de gaz carbonique appliquée.

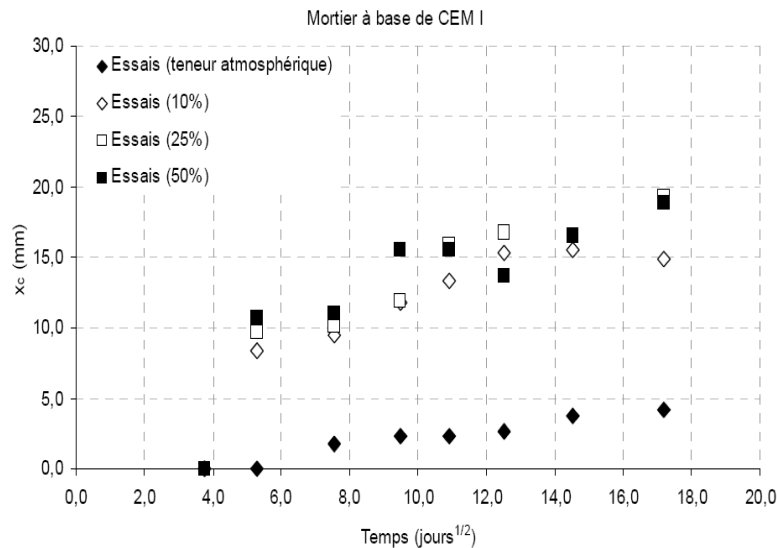


Figure I. 9 : Evolution dans le temps de l'épaisseur carbonatée mesurée pour le mortier à base de CEM I et pour les différentes teneurs de CO_2 [Hyvert, 2009].

IV.3.1.2 Humidité relative

L'humidité relative influence considérablement la vitesse de carbonatation des matériaux cimentaires [Verbeck, 1958 ; Wierig, 1984].

La Figure I. 10 représente de façon schématique un réseau poreux partiellement saturé d'eau. Deux cas de figures extrêmes sont possibles :

- si le réseau poreux est saturé d'eau, la carbonatation est quasi-inexistante, le coefficient de diffusion du CO_2 à travers la solution interstitielle étant 10^4 fois plus faible qu'en phase gazeuse,
- si, au contraire, le réseau poreux est totalement sec, la carbonatation est aussi quasi nulle puisque la dissolution du CO_2 nécessitant de l'eau n'est quasiment plus possible.

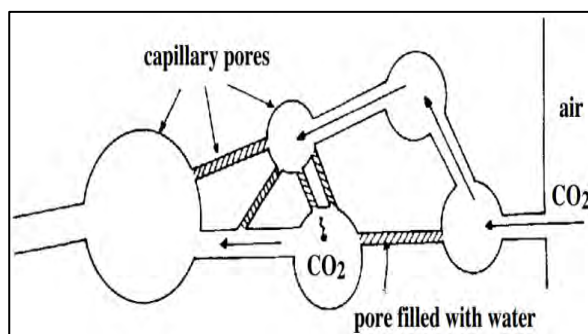


Figure I. 10 : Représentation schématique d'un réseau poreux partiellement rempli par l'eau condensée [Houst, 1992].

Le processus de carbonatation n'est donc optimal que si les molécules d'eau tapissent la surface des pores sans les obstruer [Duval, 1992]. L'état de saturation du réseau étant fonction de l'humidité relative de l'environnement, [Wierig, 1984] a montré, pour des bétons traditionnels, que la carbonatation est maximale lorsque l'HR est comprise entre 40 et 70%. La Figure I. 11 illustre ce propos [Verbeck, 1958].

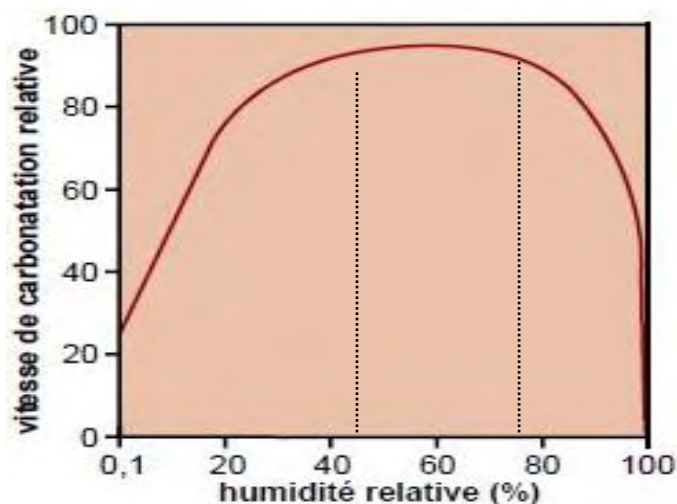


Figure I. 11 : Vitesse de carbonatation en fonction de l'humidité relative [Verbeck, 1958].

Notons, cependant, que des chercheurs ont obtenu, lors d'essais de carbonatation accélérée, des profondeurs de carbonatation croissantes avec l'humidité relative (HR) pour des HR supérieures à 92% [Roy et al., 1999].

IV.3.1.3 Température

Des résultats contradictoires ont été obtenus dans la littérature.

Des études montrent qu'une augmentation de la température accroît la vitesse de carbonatation car elle favorise le séchage des pores et ainsi l'accès du CO_2 dans le réseau poreux

[Houst et Wittmann, 2007]. En outre, une élévation de température accélère les réactions chimiques (thermoactivation selon la loi d'Arrhenius) [Thiery, 2005].

D'autres chercheurs, au contraire, [Girodet, 1996 ; Taylor, 1997 ; Glasser et al., 2005] notent que l'augmentation de la température réduit la vitesse de carbonatation à cause de la diminution de la solubilité de la Portlandite (cf. Figure I. 12). De plus [Pascal et Amiel, 1968 ; Chaussadent, 1999] observent que la solubilité du CO_2 diminue avec la température.

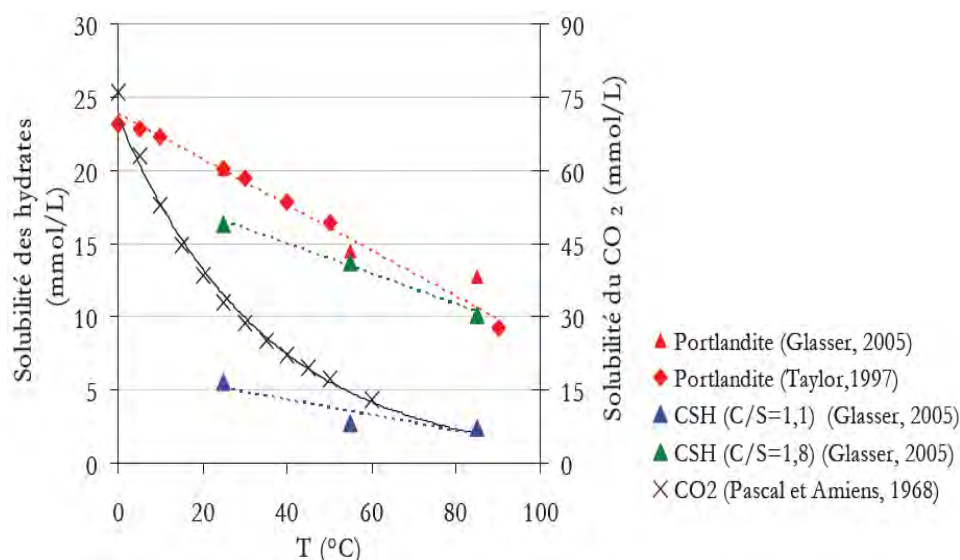


Figure I. 12 : Solubilité de la Portlandite et des C-S-H en température dans une eau pure sans CO_2 [Taylor, 1997 ; Glasser et al., 2005].

Deux effets antagonistes de l'augmentation de la température sur la vitesse de la carbonatation sont donc observés. D'un côté, elle accélère les réactions chimiques, sèche des pores et favorise l'accès du CO_2 dans le réseau poreux. D'un autre côté, l'élévation de la température diminue la solubilité du CO_2 et réduit sa concentration dans la phase gazeuse. [Chaussadent, 1999] considère donc que des variations de températures raisonnables n'ont que peu d'influence sur la cinétique de carbonatation des bétons.

Synthèse partielle :

Nous avons mis en évidence que l'environnement dans lequel est placé le matériau cimentaire à savoir l'hygrométrie de l'air environnant, le taux de CO_2 et la température, joue un rôle primordial dans le processus de carbonatation. Par conséquent, le choix des paramètres des essais de carbonatation aura un effet sur le résultat obtenu. D'autres paramètres, propres au matériau béton, ont aussi une influence importante.

IV.3.2 Les paramètres propres aux bétons

IV.3.2.1 Rapport E/C

Il a été montré, à maintes reprises, l'importance du rapport E/C vis-à-vis notamment de l'interconnexion du réseau poreux et donc vis-à-vis de la diffusivité du béton influençant la résistance à la carbonatation. Ainsi, nombreuses sont les recherches qui ont mis en évidence que la profondeur de carbonatation augmente avec le rapport E/C [Papadakis *et al.*, 1991 ; Roy *et al.*, 1999 ; Rafai, 2000 ; Castel *et al.*, 2001 ; Chang *et al.*, 2004 ; Baroghel-Bouny, 1994].

Plus le rapport E/C est élevé, plus la quantité d'eau libre susceptible de s'évaporer est importante. Lorsque cette eau s'évapore, le CO₂ peut alors diffuser à travers le réseau poreux.

IV.3.2.2 Dosage en ciment

Un autre paramètre du matériau influençant le processus de carbonatation et la diffusion du CO₂ est le dosage en ciment [Vénuat et Alexandre, 1968 ; Parrott, 1987 ; Duval, 1992].

Ainsi, on observe, sur la Figure I. 13 [Vénuat et Alexandre, 1968], qu'à la plus faible épaisseur carbonatée, pour une échéance donnée, correspond un dosage en ciment le plus important. La sensibilité à la carbonatation augmente donc avec la diminution du dosage en ciment.

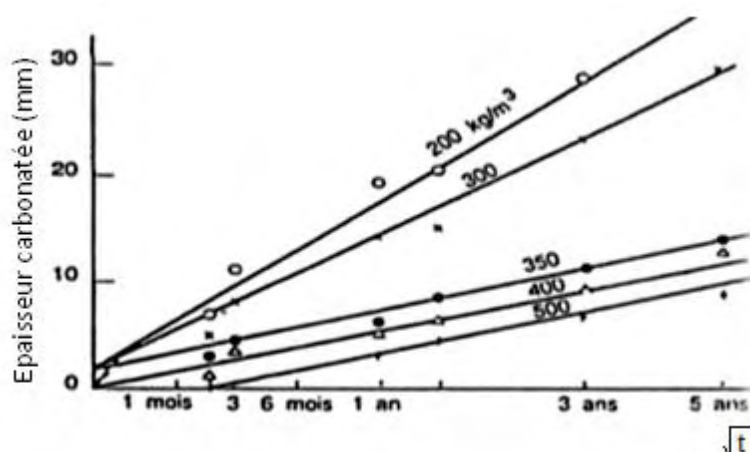


Figure I. 13 : Relation entre l'épaisseur carbonatée et le dosage en ciment d'un béton à base de CEM I [Vénuat et Alexandre, 1968].

Selon [Balayssac *et al.*, 1995], ce comportement s'explique par le fait que la compacité du matériau augmente avec le dosage en ciment. Cependant, [Duval, 1992] note qu'un dosage en ciment élevé, réduisant la porosité du béton, aura pour conséquence d'augmenter la quantité de produits

potentiellement carbonatables. Il peut donc exister un antagonisme entre la barrière physique et chimique du matériau.

IV.3.2.3 Cure

La cure du béton désigne le processus de conservation des matériaux dans des conditions de température et d'humidité relative suffisantes pour assurer l'hydratation du ciment. Une hydratation complète diminue la vitesse de carbonatation [Bier, 1986]. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de l'hydratation permet de réduire la porosité, ce qui conduit à un béton plus résistant à la carbonatation.

La Figure I. 14 illustre l'évolution de profondeur de carbonatation de bétons à base de CEM I en fonction du rapport E/C et pour deux conditions de cure humide. Pour un rapport E/C donné, l'augmentation de la durée de cure humide conduit à une diminution de l'épaisseur carbonatée [Balayssac et al., 1995].

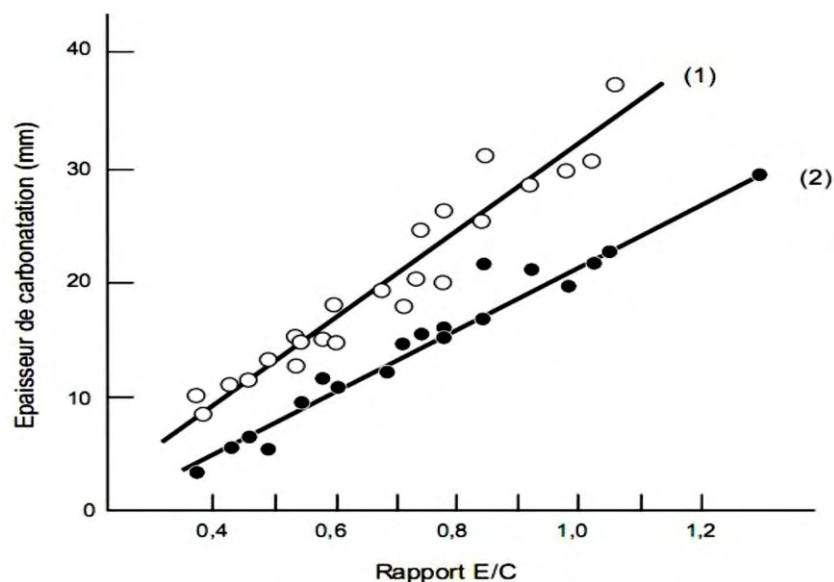


Figure I. 14 : Évolution de la carbonatation en fonction du rapport E/C pour différentes conditions de cure [Balayssac et al., 1995].

Courbe 1 : Eprouvettes à base de CEM I conservées 24 heures en moule puis 6 ans dans l'air.

Courbe 2 : Eprouvettes à base de CEM I conservées 24 heures en moule, puis 27 jours dans l'eau et enfin 6 ans dans l'air.

De même, [Neville, 2000] observe une diminution de la profondeur de carbonatation sur des éprouvettes de béton de l'ordre de 40% par simple prolongation de la durée de cure d'un à trois

jours. L'augmentation de la durée de cure humide permet ainsi d'augmenter le degré d'hydratation de la phase liante et donc de réduire la pénétration du gaz carbonique.

IV.4 Protocoles d'essais caractérisant la résistance à la carbonatation d'un matériau

Comme il a été évoqué précédemment, la carbonatation des matériaux à base de ciment tels que les bétons ou les mortiers, est un phénomène naturel de dissolution du CO_2 de l'air dans la solution interstitielle suivi d'une réaction acide-base avec les produits basiques, tels que la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les silicates de calcium hydratés C-S-H, pour former des carbonates de calcium (ou calcite CaCO_3). Ceci aura pour conséquence une diminution du pH et à plus long terme une dépassivation des armatures.

Tout ce processus en condition naturelle est très lent. La Figure I. 15 est un exemple de résultats de carbonatation naturelle sur différents types de béton (Réf I à base de CEM I et Réf II à base de CEM II/B-V).

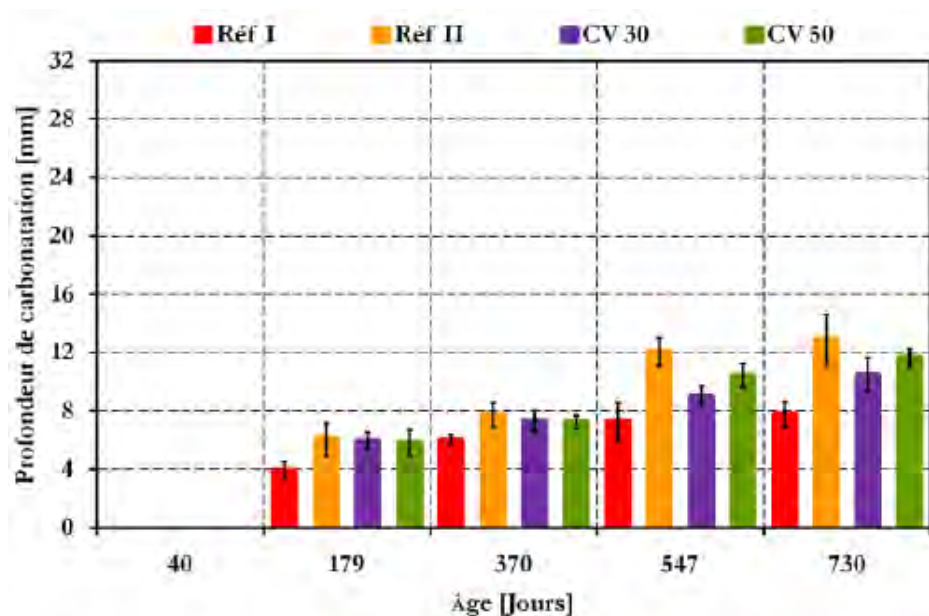


Figure I. 15 : Profondeurs moyennes de carbonatation naturelle des bétons en fonction de leur âge [Younsi, 2011].

Pour qualifier un béton en laboratoire vis-à-vis de cette dégradation, il est donc essentiel d'accélérer le processus réactionnel en jouant sur les leviers disponibles (température, humidité relative, taux de dioxyde de carbone).

Actuellement, les processus de carbonatation accélérée étant mal maîtrisés, pour caractériser le comportement d'un béton en carbonatation, à l'échelle du laboratoire, deux modes d'exposition sont utilisés :

- la carbonatation naturelle,
- la carbonatation accélérée.

Nous décrivons successivement les protocoles afférents à ces deux environnements.

IV.4.1 Carbonatation naturelle

La réaction de carbonatation en condition naturelle est très longue entre le dioxyde de carbone atmosphérique qui est un acide et le ciment qui est constitué principalement d'une base. En effet, il faut attendre souvent plusieurs années pour obtenir une profondeur de carbonatation significative (huit ans environ dans le cas de béton de bâtiment [Thiery, 2005]). En même temps, il est très difficile de conserver pendant des années des conditions d'ambiance parfaitement constantes. En général, on définit par « ambiance naturelle » (ou conditions de laboratoire) une atmosphère à 20°C et une humidité relative de 60% avec un taux de CO₂ voisin de 0,03%. On reproduit ainsi des conditions réelles constantes (avec toutefois un taux de CO₂ parfois plus faible que ceux relevés sur des routes, des parcs de stationnement souvent plus riches en CO₂ voisin de 0,12%) en choisissant une humidité relative permettant d'optimiser la carbonatation. En effet, on a montré dans le paragraphe IV.3.1.2, que la carbonatation est optimale quand l'humidité relative est comprise entre 50 et 70% à une température de 20 °C.

IV.4.2 Carbonatation accélérée

Comme la carbonatation naturelle est très longue, il s'est révélé nécessaire de mettre au point des méthodes permettant d'accélérer le phénomène tout en maintenant des conditions (température, humidité relative, taux de dioxyde de carbone) aux limites stables.

Depuis longtemps, la carbonatation accélérée a été utilisée [Hamada, 1968]. Différentes procédures ont été mises en place par les laboratoires. Les principaux moteurs de l'accélération sont la teneur en CO₂, l'humidité relative et la température. De plus, un préconditionnement des

échantillons est appliqué afin de vider tout ou une partie du réseau poreux et ainsi faciliter la pénétration du CO₂. Certains paramètres, comme l'humidité relative et la température, sont considérés constants pour l'essai de carbonatation accélérée. Pourtant, l'humidité relative et la température ne sont pas constantes en conditions naturelles. Ceci peut être un inconvénient pour les essais accélérés car l'interaction est forte entre carbonatation, hydratation et séchage.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'étude de la carbonatation sous des conditions climatiques variables, avec, par exemple, différentes humidités relatives ambiantes [Delmi, 2004] ou des cycles d'humidification / séchage [Bakker, 1993].

IV.4.3 Influence du mode de préconditionnement avant l'essai de carbonatation accélérée

« Les connaissances sur les conditions optimales de carbonatation ont conduit les expérimentateurs à retenir l'humidité relative comme paramètre prépondérant pour les essais de carbonatation accélérée [Arliguie et Grandet, 1991] » cité par [Thiery, 2005]. Les essais de carbonatation accélérés sont donc généralement effectués après un prétraitement des échantillons visant à diminuer le degré de saturation en eau du béton qui est une phase nécessaire à la pénétration du dioxyde de carbone lors de l'essai de carbonatation accélérée. Il se réalise sur une durée limitée, afin de diminuer la durée totale de l'essai.

Le préconditionnement sous forme de séchage, doit rester léger pour :

- ne pas modifier la microstructure et déshydrater le matériau cimentaire,
- qu'une quantité d'eau suffisante soit présente dans le réseau poreux afin de permettre la dissolution du gaz carbonique.

Chaque protocole d'essai de carbonatation accélérée peut proposer un mode de préconditionnement. Par exemple, le protocole AFPC-AFREM [AFPC-AFREM, 1997] propose de sécher au préalable les échantillons à 40 ± 5 °C dans une étuve ventilée pendant deux jours.

Le Tableau I. 11 montre quelques exemples de protocoles d'essai de carbonatation accélérée avec leur préconditionnement.

Mode opératoire	Préconditionnement	CO ₂ et HR
AFPC-AFREM	2 jours à 40°C	50% CO ₂ - 65% HR
Norme française	14 jours à 45°C	50% CO ₂ - 65% HR
Pré - Norme européenne	14 jours en chambre climatique	4,0% CO ₂ - 55% HR

Tableau I. 11 : Exemples des protocoles d'essais de carbonatation accélérée, tout en respectant les critères des préconditionnements, d'humidité relative et le taux de CO₂.

Les récents travaux de Hyvert et Turcry [Hyvert, 2009 ; Turcry et al., 2010] ont permis de mieux comprendre l'effet du préconditionnement sur le processus de carbonatation. Les essais de carbonatation accélérée menés par [Turcry et al., 2010] sur les ouvrages courants de bâtiment à différents préconditionnements (AFPC-AFREM et norme française) (cf. Tableau I. 11) ont montré que la profondeur de carbonatation est d'autant plus élevée que la durée de séchage est importante.

IV.4.4 Influence de la méthode de détermination de la profondeur de carbonatation sur les résultats obtenus

La profondeur de carbonatation est couramment mesurée au moyen d'un indicateur coloré tel que la phénolphthaléine, car elle offre une lecture assez simple de la profondeur de carbonatation en raison de bons contrastes de couleur.

Des précautions sont néanmoins prises pour établir la représentativité d'une mesure de profondeur de carbonatation. Il semble qu'il faut réaliser un nombre de détermination suffisant pour garantir un résultat, tenant compte des conditions locales d'exposition et de l'hétérogénéité du matériau (surface coffré / non coffré, effet de pointe d'un granulat).

Thiery [Thiery, 2005] observe que la méthode colorimétrique ne renseigne pas sur la forme véritable du front de carbonatation. Comme l'illustre la Figure I. 16, les armatures apparaissent protégées, car étant situées à l'aval du front mesurée par projection de phénolphthaléine, alors qu'en réalité la profondeur de carbonatation y serait suffisante pour initier la corrosion des armatures.

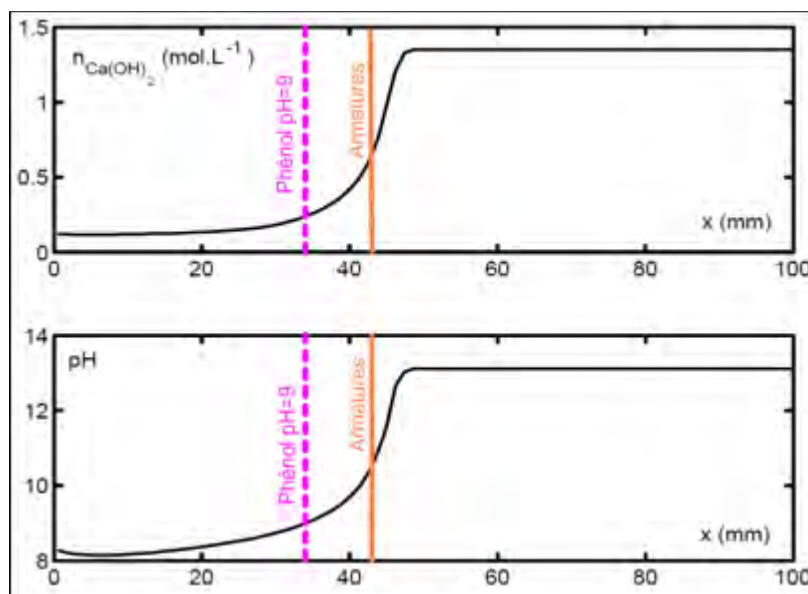


Figure I. 16 : Forme du front de carbonatation $n_{\text{Ca(OH)}_2}$ est la teneur en Portlandite par unité de volume de béton [Thiery, 2005].

Pour évaluer la profondeur de carbonatation, l'utilisation de plusieurs indicateurs colorés présentant des zones de virage de pH différentes pourrait également être une solution. Pour cela [Junga *et al.*, 2003] ont utilisé plusieurs indicateurs colorés pour mettre en évidence le saut de pH. Le Tableau I. 12 présente les indicateurs colorés de pH ainsi que les plages de virage.

Nom de l'indicateur	Couleurs	Plage de virage	Formulation
Rouge de crésol	Jaune rouge	pH 7,2 - 8,8	0,1 g / 100 mL d'éthanol
Jaune d'Alizarine	Jaune claire jaune brunâtre	pH 10,0 - 12,1	0,1 g / 100 mL d'éthanol
Thymolphthalein	Incolore bleu	pH 9,3 - 10,5	0,1 g / 100 mL d'éthanol
Phénolphtaléine	Incolore rose	pH 8,0 - 9,9	0,1 g / 100 mL d'éthanol
Alzarine	Rouge pourpre	pH 10,1 - 12,1	0,1 g / 100 mL d'éthanol
Bleu de Nil	Bleu rouge	pH 10,1 - 11,1	0,1 g / 100 mL d'eau

Tableau I. 12 : Propriétés de quelques indicateurs colorés de pH [Thiery, 2005].

Après un an de carbonatation naturelle, ils ont observé que la zone de virage de la phénolphthaléine est entre 8,0 et 9,9, alors qu'en réalité la corrosion des armatures s'est initiée pour des valeurs de pH compris entre 11 et 11,5.

A partir des résultats expérimentaux tirés de la littérature scientifique, il ressort que l'utilisation de la phénolphthaléine n'est pas suffisante (car trop imprécis) pour estimer le risque de corrosion des armatures [Thiery, 2005]. Il est possible de dire que le test de tolérance à la phénolphthaléine n'est pas assez « sensible » pour décrire la profondeur de carbonatation. Cela peut être complété par des paramètres pertinents et plus précis, tels que les profils de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de CaCO_3 .

V. Influence des additions minérales sur les indicateurs de durabilité

Introduction

D'une part l'utilisation des additions minérales dans un béton permet d'améliorer dans certaines situations les propriétés de ces matériaux. D'autre part, ces additions ont également un intérêt certain sur le plan économique et écologique. En effet, non seulement le coût des matières premières utilisées dans la fabrication d'un béton diminue en recyclant des sous-produits industriels, mais de plus, écologiquement, on diminue aussi les émissions de CO_2 et la consommation de ressources non renouvelables par la dilution du ciment, reconnu pour sa forte empreinte environnementale [Gartner, 2004].

La norme européenne *NF EN 206* a pris acte de cette évolution. Cependant, dans l'approche prescriptive, les taux d'additions restent limités. C'est pourquoi l'approche performantielle est une opportunité dans le développement de bétons à fortes teneurs en additions. Dans la partie suivante, sont présentées quatre additions minérales fréquemment utilisées dans l'industrie du béton (le laitier de haut fourneau, les cendres volantes, le métakaolin et le filler calcaire).

V.1 Description des additions minérales

D'une manière générale, les additions minérales se scindent en deux familles:

- les additions de type I dites inertes comme les fillers calcaires,
- les additions de type II dites actives comme la fumée de silice, le laitier de haut fourneau, les cendres volantes ou le métakaolin.

Sont explicitées brièvement les principales propriétés physiques et chimiques successivement des additions dites actives telles que le laitier, les cendres volantes et le métakaolin puis l'addition inerte le filler calcaire.

- **Le laitier de haut fourneau (NF EN 15167-1 et 15167-2)**

Le laitier de haut fourneau est un sous-produit de la fabrication de la fonte ayant subi une trempe thermique (refroidi par aspersion d'eau ou d'air).

D'un point de vue chimique, le laitier de haut fourneau est composé essentiellement par quatre éléments représentant 95 à 97% des constituants du laitier [Aitcin, 1968] : la chaux (CaO), la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et la magnésie (MgO). Les autres constituants sont des oxydes secondaires tels que l'oxyde de fer (FeO) et l'oxyde de manganèse (MnO) ainsi que des composés sulfurés (cf. Tableau I. 13) [Predis, 2000].

Propriétés physiques		Composition chimique moyenne (%)			
Masse volumique	2700-3000 kg/m³	SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO
		29-38	13-24	38-48	≤ 6
Surface spécifique blaine	≥ 3000cm²/g	K₂O	Sulfates ≤ 2		
		0.9			
Granularité classique	d₅₀ ≈ 10 m dₘₐₓ < 40 μm				
Morphologie	particules anguleuses				

Tableau I. 13 : Propriétés physiques et composition chimique moyenne de laitier de haut-fourneau [Predis, 2000].

D'un point de vue physique, le laitier a une structure compacte cristalline et une couleur gris clair avec une masse volumique variant de 2700 à 3000 kg/m³.

Le laitier est un liant hydraulique latent ayant une cinétique d'hydratation lente et qui nécessite la présence d'un activateur (généralement la chaux éteinte ou hydroxyde de calcium). Pour une hydratation équivalente, les ciments au laitier contiennent moins de Portlandite, plus de C-S-H et plus d'aluminates hydratés comparativement aux ciments Portland [Bresciani, 2008].

A ce jour, la norme NF EN 206 autorise l'incorporation au béton d'un taux de substitution de 30 % maximum de laitier dans le cas d'un mélange avec un ciment CEM I et de 20 % si le mélange s'effectue avec un ciment CEM II/A. L'utilisation en substitution partielle du ciment est traduite par la notion de liant équivalent. Dans le cas du laitier de haut fourneau, le coefficient d'équivalence (k) peut atteindre 0,9.

- **Les cendres volantes (NF EN 450)**

Les cendres volantes constituent un produit minéral pulvérulent, récupéré par les systèmes de dépoussiérage de gaz des chaudières des centrales thermiques.

L'effet des cendres volantes est variable et dépend grandement de leur composition minéralogique. Cette dernière varie selon la nature du charbon ou encore le type de chaudière utilisé. Les cendres volantes se divisent en trois catégories :

- les cendres silico- alumineuses ou (classe F)* : avec une faible teneur en chaux,
- les cendres silico- calcaire ou (classe C)* : avec une teneur élevée en chaux,
- les cendres sulfo-calciques.

* *Classification nord – américaine [ASTM C125-07]*

Le Tableau I. 14 présente les caractéristiques physico-chimiques des trois familles de cendres volantes utilisées comme addition minérale dans un béton.

Propriétés physiques		Composition chimique moyenne (%)			
			silico- alumineuse	silico- calcaire	sulfo-calcique
Masse volumique	≈ 2900 kg/m ³	SiO ₂	21-37	44-58	15-25
Surface spécifique Blaine	2200- 4000cm ² /g	Al ₂ O ₃	41-61	20-24	5-10
Gamme de granularité	d ₅₀ ≈ 33 μ m d _{max} < 100 μ m	Fe ₂ O ₃	4-13	5-9	5-10
Morphologie	particules sphérique	CaO	0-4,9	5,2-11,3	35-50

Tableau I. 14 : Propriétés physiques et composition chimique moyenne des cendres volantes [Predis, 2000 ; CRCIL, 2003 ; Rossi et al., 2013].

Les cendres volantes ont toutes des propriétés pouzzolaniques et/ou hydrauliques latentes, elles réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ à température ordinaire et en présence d'eau pour former des composés possédant des propriétés liantes (par exemple les C-S-H).

Selon la norme NF EN 450 Octobre 1995 « Cendres volantes pour béton - Définition, exigences et contrôle de qualité », les cendres volantes peuvent être intégrées dans les bétons et mortiers en substitution du ciment. En substitution partielle du CEM I, la nature réactive et la finesse des

cendres volantes (cf. Tableau I. 14) rend les bétons plus performants, apportant notamment [Baroghel-Bouny, 2004-a] :

- une maniabilité et une compacité plus élevée, jouant aussi un rôle de filler par remplissage des vides grâce à une finesse suffisante.
- une faible chaleur d'hydratation, conduisant à une perméabilité plus faible en évitant l'apparition de fissures de retrait dans les bétons.

Selon le tableau NA.F.1 de la norme béton *NF EN 206*, pour les bétons à base de CEM I et de cendres volantes, le rapport maximal de $A/(A + C)$ est fixé à 30 % pour toutes les classes d'exposition, sauf la classe XF4 qui est de 15%. Dans le cas de CEM II, ce rapport est à 20%. Le coefficient d'équivalence k est différent pour les cendres volantes selon leurs natures ($k = 0,4$ ou $0,5$ ou $0,6$) (cf. Eq I- 3 § II.3) (cf. Tableau I. 6) [NF EN 206].

- **Le métakaolin**

Le métakaolin s'obtient par calcination de kaolin ou d'argile kaolinique associée à différents minéraux comme des phyllo silicates, du quartz ou des oxydes de fer. Le métakaolin est considéré comme un matériau pouzzolanique car il réagit en présence de chaux pour former des C-S-H et des silico-aluminates de calcium hydraté. Selon le test « *Chapelle* », qui mesure la quantité consommée d'hydroxyde de calcium, le métakaolin, comparativement aux autres additions minérales, a une haute réactivité pouzzolanique (cf. Tableau I. 15).

Bauxite calcinée	Fumée de silice	Laitier de haut fourneau	Cendres volantes	Métakaolin
534	427	300	875	1000

Tableau I. 15 : Réactivité pouzzolanique (mg de Ca(OH)_2 / g de matériau) [Andriolo 1985].

Les propriétés physico-chimiques moyennes des métakaolins issues de la littérature sont présentées dans le Tableau I. 16.

Propriétés physiques		Composition chimique moyenne (%)			
Masse volumique	2500 - 2600 kg/m ³	SiO ₂	Al ₂ O ₃		≥ 90
Morphologie	particules lamellaires	50-55	40-45		
Surface spécifique (BET)	10-30 m ² /g	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	
Granularité courants	d ₅₀ ≈ 1-20 μm	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	≤ 10

**Tableau I. 16 : Propriétés physique-chimiques moyennes du métakaolin
[Courard, 2003 ; Rougeau, 2004 ; Bich, 2005].**

Les additions à base de métakaolin peuvent donner des résultats très différents suivant leur pureté et leur mode de calcination dans la formulation d'un béton [Gniewek, 1987]. Deux types d'addition à base de métakaolin sont définies (NF P18-513) :

- le type A, présentant une haute activité,

Selon la norme NF EN 206, les métakaolins de type A peuvent être utilisés pour les bétons courants (béton prêts à l'emploi par exemple), ou pour des bétons tels que BAP, BHP, BUHP,...) avec une indice d'activité minimum à 1.

- le type B, présentant une activité moyenne,

Les métakaolins de type B se caractérisent par une moins grande pureté et une moins grande finesse que le type A. Ce type d'addition n'est pas considéré dans la norme NF EN 206. Par contre, leur utilisation est possible pour des bétons particuliers " hors norme NF EN 206 ".

Depuis décembre 2012, la norme NF EN 206 autorise l'incorporation des métakaolins type A en tant qu'addition de type II dans la formulation des bétons avec un dosage maximum de 15% en cas d'utilisation de CEM I, et de 10% pour CEM II/A.

• Fillers calcaires

Selon le Tableau I. 17, le filler calcaire est essentiellement constitué de carbonate de calcium (CaCO₃). Il s'obtient par broyage ou pulvérisation de certaines roches comme des calcaires.

Les fillers calcaires se classent par leurs teneurs en carbonate de calcium CaCO₃ et en carbonates totaux CaCO₃ + MgCO₃, en deux catégories A ou B.

Catégories	A	B
CaCO_3	> 95%	$\geq 65\%$
$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$	> 95%	$\geq 90\%$

Tableau I. 17 : Teneur en carbonate de calcium et carbonates totaux [NF P18-508].

Le filler calcaire est connu pour ses propriétés inertes. Cependant, certaines recherches contredisent cette affirmation. Ainsi, Goldman et Bentur [Goldman et Bentur, 1993 ; Venuat, 1995] affirment qu'un filler calcaire peut réagir avec le C_3A pour former des carboaluminates. Ils montrent que les fillers calcaires accélèrent quelque peu l'hydratation du C_3S . De plus, Nehdi et al, [Nehdi et al., 1996] observent que les particules des fillers calcaires peuvent servir de sites de nucléation hétérogène, ce qui entraîne une précipitation plus rapide des C-S-H. Les propriétés physico-chimiques moyennes des fillers calcaires issues de la littérature sont présentées dans le Tableau I. 18.

Propriétés physiques		Composition chimique moyenne (%)		
Masse volumique	$\approx 2750 \text{ kg/m}^3$			
Surface spécifique blaine	2200-7700 cm²/g	CaCO₃	≥ 75-99%	
Granularité approximative	d₅₀ ≈ 1-60 μm			
Morphologie	variable d'un filler à l'autre	SiO₂ Al₂O₃	Fe₂O₃ MgO	≤ 1-15%

Tableau I. 18 : Propriétés physiques et composition chimique du filler calcaire [Esping, 2003 ; Michel et al., 2007].

L'utilisation des fillers calcaires dans la formulation des bétons peut avoir un intérêt particulier sur le plan de la durabilité. En effet, de par leur finesse (cf. Tableau I. 18), les fillers peuvent combler les interstices granulaires inaccessibles aux grains de ciment et rendre le mélange plus fluide, ce qui permet de diminuer la quantité d'eau (Figure I. 17) [Diederich, 2010].

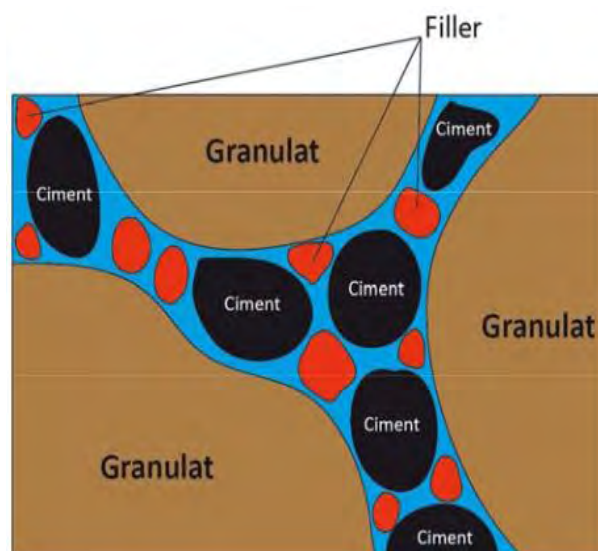


Figure I. 17 : Illustration de l'effet filler [Diederich, 2010].

La norme NF EN 206 autorise, pour les bétons à base de CEM I, un pourcentage maximum de filler calcaire de, respectivement, 30% pour la catégorie A, 25% pour la catégorie B, et pour les bétons à base de CEM II de 10% uniquement pour la catégorie A. Le coefficient d'équivalence (k) pour les additions de type I (additions calcaire) est égal à 0,25.

V.2 Influence des additions minérales sur les indicateurs de durabilité généraux

Introduction

La norme *NF EN 206* définit les additions comme des « matériaux minéraux finement divisés utilisés dans le béton afin d'améliorer certaines de ses propriétés ou pour lui conférer des propriétés particulières ».

Nous nous proposons dans ce chapitre, de vérifier si tous les indicateurs de durabilité généraux sont concernés et si oui, dans quelle proportion. Nous analyserons aussi si cette amélioration de certaines de ses propriétés reste valable pour les quatre additions minérales de notre étude et à quel pourcentage de substitution du ciment.

Pour chaque indicateur de durabilité général (porosité à l'eau, perméabilité, diffusion et teneur en Portlandite) et pour l'indicateur complémentaire (absorption capillaire), le comportement de bétons courants avec, successivement, chaque addition de notre étude (le laitier de haut fourneau, les cendres volantes, le métakaolin et le filler calcaire) est présenté. Seuls les matériaux soumis à une cure humide permettant une hydratation quasi-optimale seront étudiés.

V.2.1 Porosité accessible à l'eau

D'une manière générale, introduire dans un béton des additions minérales modifie sa microstructure et par conséquent sa porosité globale (volume de vide dans le matériau) et / ou sa distribution porométrique. Nous allons analyser addition par addition, ces modifications de porosité.

- **avec du laitier**

[Messad, 2009] a mesuré la porosité à l'eau de bétons courants ($E/L \approx 0,40$) à 28 jours contenant uniquement du ciment CEM I et un béton avec 30 et 60% de laitier. La porosité à l'eau des échantillons avec laitier varie relativement peu comparativement au béton témoin (12,8% pour le béton témoin, 11,7% pour le béton avec 30% du laitier et 12,9% pour le béton avec 60% du laitier). On note, cependant, une légère diminution de la porosité à l'eau avec 30% de laitier.

[Garcia, 2013] montre que la substitution partielle de ciment par 60% de laitier pour un béton de rapport E/C de 0,55 conduit à une porosité équivalente par rapport aux bétons contenant 100% de ciment CEM I.

- **avec des cendres volantes**

[Messad, 2009] a effectué les mêmes mesures sur des formulations de bétons contenant 30% de cendres volantes ($E/L \approx 0,40$). Dans ce cas, la porosité augmente de 12,8 à 13,8%. Des résultats similaires ont été obtenus par [Rozière et al., 2009 ; Garcia, 2013].

[Younsi et al, 2013] constate que substituer du ciment par environ 50% de laitier de haut-fourneau, avec un rapport E/C égal à (0,40) conduit à une porosité équivalente par rapport aux bétons contenant 100% de ciment CEM I.

- **avec du métakaolin**

[Cassagnabere, 2007] observe un écart relatif de la porosité accessible à l'eau à 28 jours par rapport au mortier témoin étuvé de 8 à 13 % avec un taux de substitution du ciment CEM I de 12,5% de métakaolin ($E/L = 0,45$). Si le taux de substitution de métakaolin est de 25%, cet écart est de 8 à 17%. La porosité augmente avec le pourcentage de métakaolin.

Des résultats similaires ont été obtenus par [Khatib et Sabit, 1996] et [Frias, 2000]. Cependant, d'autres chercheurs ont observé un comportement inverse [Ambroise, 1994] et [Poon et al., 2001].

- **avec du filler calcaire**

[Moro et al., 2011] ont mesuré la porosité à l'eau de bétons avec 30 à 72% de filler calcaire. Ils observent une augmentation de cet indicateur avec l'augmentation de la teneur en filler calcaire. Les résultats montrent que la porosité augmente de 10 à 23% pour les formulations avec 30 à 72% de filler calcaire comparativement à un béton contenant 100% de ciment CEM I.

[Boucetta, 2014] observent une diminution de l'ordre de 10% de la porosité accessible à l'eau pour des bétons avec un taux de substitution du ciment de 45% de filler calcaire.

Conclusion :

Dans la plupart des cas, des mortiers ou des bétons courants contenant des additions potentiellement réactives telles que les cendres volantes, le laitier ou le métakaolin ont, dans des conditions d'hydratation normales, des valeurs de porosité à l'eau à 28 jours égales ou supérieures à celles de bétons sans additions et ceci pour des taux de substitution de 8 à 60%.

Les résultats concernant la porosité à l'eau des bétons courants contenant des additions minérales inertes telles que les fillers calcaires sont souvent contradictoires entre eux.

Cependant, le facteur clé qui affecte la durabilité des bétons n'est pas tant la « porosité accessible à l'eau à 28 jours » mais plutôt la distribution porométrique du réseau du matériau. Sur cet aspect, nombreux sont les articles qui montrent un raffinement de la structure poreuse des matériaux contenant des additions pouzzolaniques [Feldman, 1983 ; Ranc et Carion, 1989 ; Frias, 2000 ; Messad, 2009 ; B-H-Hassine, 2012]. Ainsi, selon Feldman [Feldman, 1983], la réactivité de ces additions potentiellement réactives qui se développe après quelques semaines renforce les effets de l'hydratation du clinker, ce qui conduit à une diminution de la taille des plus gros pores dans un volume des pores identique et constant.

V.2.2 Perméabilité à l'oxygène

La perméabilité est un indicateur de durabilité incontournable qui quantifie le transfert de fluide sous un gradient de pression. La perméabilité d'un béton dépend de nombreux facteurs tels que la porosité totale du matériau, les chemins de percolation se traduisant par la connectivité et la tortuosité du réseau poreux. Analysons maintenant, les résultats de perméabilité avec l'introduction de diverses additions.

- avec du laitier

[Feldman, 1983] constate que substituer du ciment par environ 50% de laitier de haut-fourneau, avec un rapport E/C égal à (0,45) sur une pâte, conduit à une réduction de la perméabilité de l'ordre de 10, par comparaison avec un ciment CEM I.

[Hadjisadok et al., 2012] constatent que la perméabilité apparente au gaz (azote) de bétons (E/C = 0,42) est équivalente à celles du béton témoin (CEM I), en substituant le ciment CEM I par 15 à 50% de laitier.

[Bur, 2012] a étudié la perméabilité de mortiers incorporant des laitiers de haut fourneau. Il a mis en évidence que la perméabilité intrinsèque des échantillons de mortiers diminue lorsque la proportion de laitier augmente (cf. Figure I. 18).

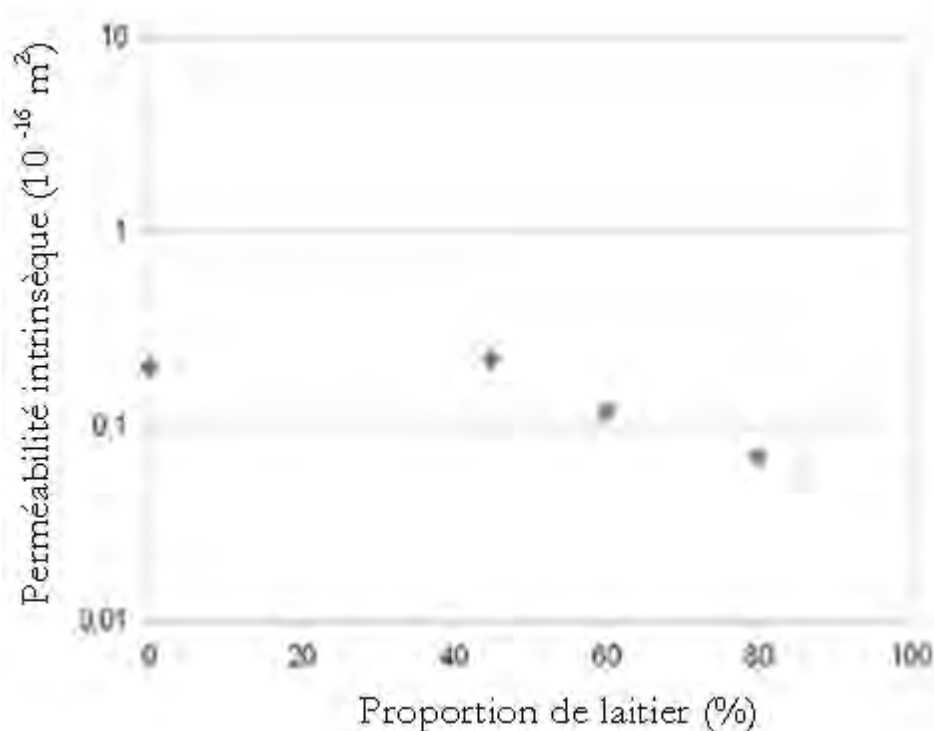


Figure I. 18 : Perméabilité intrinsèque au gaz de mortiers en fonction de la proportion de laitier [Bur, 2012].

- **avec les cendres volantes**

[Lawrence, 1986] montre que la substitution partielle de ciment par 30% de cendres volantes pour un béton de rapport E/C de 0,45 conduit à une perméabilité à l'oxygène apparente divisée par au moins deux par rapport aux bétons contenant 100% de ciment CEM I.

[Gruyaert et al., 2010] observent une diminution de l'ordre de 78% de la perméabilité apparente à l'oxygène pour des bétons avec un taux de substitution du ciment de 50% de cendre volante.

- **avec le métakaolin**

[Güneyisi et al., 2012] ont montré que la substitution de 5 à 15% de ciment par des métakaolins conduisait à une réduction de la perméabilité apparente de moitié par rapport au témoin (de 2 à $1,10^{-16}$ m²). Ils notent que les matériaux résultants présentent un comportement meilleur que celui du béton de référence.

- **avec le filler calcaire**

[Michel et al., 2008] notent qu'un remplacement de 15 à 35% de ciment par un filler calcaire conduit à des perméabilités intrinsèques à l'oxygène de même ordre de grandeur pour des bétons de rapport E/L de 0,50. Les auteurs soulignent, en outre, une variabilité des mesures importantes.

Conclusion :

Ainsi, globalement, on observe une diminution de la perméabilité pour des bétons courants avec les additions de type II étudiées et une perméabilité de même ordre de grandeur pour les bétons avec filler calcaire.

Plusieurs chercheurs [Chen, 2011] expliquent ce comportement par l'influence positive des additions actives qui permettent le raffinement de la structure poreuse de ces matériaux (avec une diminution de la porosité capillaire) et l'augmentation de la tortuosité du réseau poreux, ainsi qu'une modification de la connectivité des pores.

V.2.3 Coefficient de diffusion des ions chlorure

La diffusion des ions chlorure (Cl⁻) caractérise le transfert d'espèces sous gradient de concentration. Là encore, comme pour la perméabilité, il existe plusieurs essais (diffusion, migration...) dont certains permettent de déterminer le coefficient de diffusion effectif et d'autres

le coefficient de diffusion apparent. Il faut donc être vigilant lors de l'analyse. Nous allons analyser l'impact de l'introduction de différentes additions minérales sur l'évolution du coefficient de diffusion.

- **avec du laitier**

[Page *et al.*, 1981] constatent que substituer du ciment par environ 65% de laitier de haut-fourneau, avec un rapport E/C égal à (0,50) sur une pâte, conduit à une diminution d'un ordre de grandeur des valeurs du coefficient de diffusion des ions chlorure. Des résultats similaires ont été obtenus par [Kumara *et al.*, 1987 ; Ozyildirim *et Halstead*, 1988].

[Messad, 2009] observe expérimentalement que l'introduction de 30% de laitier ne modifie pas le coefficient de migration des ions chlorure mesuré à partir de l'essai (NT Build 492) par rapport à un béton de CEM I. En revanche, une teneur de 60% de laitier conduit à une diminution de ce coefficient de 50 % par rapport au béton de référence.

[Ortega *et al.*, 2013] comparent la diffusion des chlorures de bétons à partir de ciment portland ordinaire avec celle de bétons courant incorporant 80% de laitier à 28 jours. Il ressort de leurs études que les bétons à base de laitier conduisent à une réduction de la diffusion des chlorures de moitié par rapport au témoin 100% de ciment CEM I.

- **avec des cendres volantes**

[Salta, 1994] a constaté que la substitution de 50% de ciment par des cendres volantes conduisait à une diminution de la diffusion des chlorures de moitié dans le cas d'une immersion dans une solution de chlorure de sodium.

[Hassan *et al.*, 2000] ont étudié l'évolution des coefficients de diffusion de bétons à 1, 3, 7, 28 et 365 jours contenant 30% de cendres volantes par l'essai de migration des ions chlorure sous champ électrique. La diffusivité des bétons avec 30% des cendres volantes diminue quel que soit l'âge des bétons. Selon [Hassan *et al.*, 2000], ce bon comportement du point de vue de la durabilité s'explique par deux facteurs : la réaction pouzzolanique (qui conduit à plus de C-S-H) et l'effet filler qui augmente la compacité du squelette granulaire et ainsi diminue la porosité totale de ces bétons même si les mesures de porosité à l'eau de bétons courants avec des cendres volantes de la littérature sont contradictoires ([Messad, 2009]).

Un coefficient de diffusion des ions chlorure sensiblement identique entre un béton contenant 30% des cendres volantes et un béton témoin est obtenu par [Messad, 2009].

- **avec le métakaolin**

Le coefficient de diffusion apparent des ions chlorure a été déterminé sur des bétons incorporant respectivement 8 et 12% de métakaolin hautement réactif (avec des rapports E/L de 0,30 et 0,40). Les mesures ont été réalisées à 28, 90 et 365 jours [Grüber et al, 2001]. Les résultats montrent que le coefficient diminue de 50 à 60% pour les formulations avec 8 et 12% de métakaolin comparativement à un béton témoin aux trois échéances.

Des résultats comparables ont été obtenus sur des mortiers contenant 15% de métakaolin à partir d'un essai de diffusion simple des chlorures. Il faut remarquer, néanmoins, que ce pourcentage de 15% est un optimum favorable comparativement à des mortiers avec 5, 10 et 20% de métakaolin [Courard et al, 2003].

[San Nicolas et al., 2014] montrent que le béton contenant 25% de métakaolin possède un coefficient de diffusion des ions chlorure équivalent à celui obtenu sur béton de référence (100% de ciment CEM I).

- **avec du filler calcaire**

[Bonavetti et al., 2000] observe que la profondeur de pénétration des ions chlorure pour des bétons immergés à 45 jours dans une solution de NaCl à 3% augmente de 40 à 115% respectivement avec l'augmentation du taux de substitution de filler calcaire de 10 à 20%. Selon les auteurs, ce résultat s'explique par le simple effet de dilution.

Conclusion :

Comme pour la perméabilité au gaz, les protocoles expérimentaux permettant de quantifier la diffusion des chlorures au travers d'un matériau cimentaire sont nombreux. Il faut donc analyser avec prudence les résultats de la bibliographie.

Néanmoins, de nombreuses études confirment que les additions pouzzolaniques ont un effet bénéfique sur la diffusivité de bétons courants [Short et Page, 1982 ; Browne, 1982] à condition, toutefois, de respecter une cure humide prolongée.

De manière générale, l'influence du liant sur la pénétration des ions chlorure dans une matrice cimentaire s'explique par :

- la capacité de fixation des chlorures,

Cette capacité de fixation est fonction de la concentration en C_3A et en C_4AF du liant. Or, la présence d'additions minérales pouzzolaniques dans une matrice cimentaire diminue la teneur de ces composés. Ceci implique une diminution de la quantité de chloroaluminates formée et une augmentation de la teneur en chlorures libres [Duval, 1992]. Contrairement aux expériences de Duval, certains auteurs [Arya et al., 1990 ; Byfors, 1987] montrent que la quantité de chlorures liés est plus élevée dans les ciments composés au laitier de haut fourneau et aux cendres volantes que dans les ciments Portland. Cette grande capacité de fixation serait la conséquence de la forte adsorption des chlorures sur les pores du ciment hydraté. Cela expliquerait alors les coefficients de diffusion apparents plus faibles pour des matériaux avec additions réactives comparativement aux matériaux avec ciment Portland.

- Le pH,

Le pH de la solution interstitielle de ciments composés aux additions minérales pouzzolaniques est inférieur à celui obtenu pour des ciments Portland (CEM I) [Short et Page, 1982]. Cette diminution conduit à une concentration plus faible en chlorures au niveau de l'armature et donc un risque de corrosion minimisé. Notons, néanmoins, que ce paramètre n'a pas d'incidence directe sur l'indicateur de durabilité lui-même.

- La modification des réseaux poreux,

Avec les additions potentiellement réactives, on observe un raffinement de la structure poreuse des matrices cimentaires. Alors que la perméation est sensible non seulement à la taille des pores capillaires mais aussi et surtout à la tortuosité du réseau, la diffusivité est une propriété de transfert qui varie en fonction du diamètre moyen des pores. Or, de nombreuses études ont mis en évidence une structure poreuse plus fine lors de la substitution partielle de ciment par les cendres volantes [McCarthy et Dhir, 1999], des laitiers [Ortega et al., 2013] ou encore du métakaolin [Badogiannis et Tsimilis, 2008].

V.2.4 Teneur en Portlandite

Nous allons analyser l'impact de l'introduction de différentes additions minérales sur l'évolution de la teneur en Portlandite, indicateur de durabilité chimique influençant la cinétique de carbonatation.

- **avec du laitier**

[Hyvert, 2009] montre que la substitution partielle de ciment par 40% de laitier pour un mortier de rapport E/C de 0,50 conduit à une réduction de la teneur en Portlandite de moitié par rapport au témoin 100% de ciment CEM I.

[Younsi et al., 2012] a mené une étude sur des bétons de rapport E/C égal à 0,40. Il observe que la teneur en Portlandite diminue de 20 à 60% respectivement avec l'augmentation du taux de substitution de laitier de 30 à 75%.

- **avec des cendres volantes**

[Baroghel-Bouny et al., 2002] montrent que la substitution de 35% de ciment par des cendres volantes conduit à une diminution de la teneur en Portlandite de 33% par rapport aux bétons contenant 100% de ciment CEM I.

[Chabil, 2009] compare la teneur en Portlandite de bétons à partir de ciment portland ordinaire avec celle de bétons courant incorporant 30% de cendres volantes à 90 jours. Il ressort de leur étude que les bétons à base de cendres volantes conduisent à une réduction de la teneur en Portlandite de moitié par rapport au témoin 100% de ciment CEM I.

- **avec du métakaolin**

Après 28 jours en cure humide, [San Nicolas et al., 2014] notent qu'un remplacement de 25% de ciment par un métakaolin conduit à une diminution de teneur en Portlandite de 33% pour des bétons de rapport E/L de 0,60.

[Bucher, 2015] a mesuré la teneur en Portlandite de bétons courants ($E/L \approx 0,35$) à 28 jours contenant uniquement du ciment CEM I et un béton avec 20% de métakaolin. Il observe une baisse de la teneur en Portlandite totale de 20%.

- **avec du filler calcaire**

La teneur en Portlandite a été déterminée sur des mortiers incorporant 10% de filler calcaire (avec le rapport E/L de 0,50). Les mesures ont été réalisées à 28, 57 et 157 jours [Hyvert, 2009]. Les résultats montrent une diminution de la teneur en Portlandite de 10% pour les formulations avec 10% de filler calcaire comparativement à un béton témoin aux trois échéances.

Conclusion :

Au vu de ces résultats, on s'aperçoit qu'incorporer des additions minérales dans une matrice conduit à une diminution systématique de la teneur en Portlandite mais avec des niveaux de réduction variables en fonction de la nature de l'addition minérale. En effet, les deux types d'addition minérales (celles quasiment inertes et celles à caractère pouzzolanique ou à caractère hydraulique latent) n'ont pas les mêmes effets : dans tous les cas on a un effet de dilution qui conduit mathématiquement à une diminution de la teneur en Portlandite.

De plus, il apparaît que les bétons incorporant des additions minérales potentiellement réactives (les cendres volantes, le laitier de haut-fourneau, le métakaolin) ont une plus faible teneur en Portlandite. Cela peut s'expliquer par une consommation de Portlandite engendrée par la présence des silices et des aluminés, contenues dans les cendres volantes, le laitier ou le métakaolin.

V.2.5 Absorption d'eau par capillarité

Les effets de l'introduction d'additions minérales sur l'absorption d'eau par capillarité ont été largement étudiés expérimentalement. Cet indicateur de durabilité complémentaire est, en effet, utilisé fréquemment, car il s'agit d'un essai simple qui renseigne sur la structure poreuse et, plus précisément, sur la taille des pores. Analysons maintenant l'effet de ces ajouts sur l'absorption d'eau.

- avec du laitier

[*Thomas et al, 1990*] ont mené une étude sur des bétons in-situ de rapport E/C voisin de 0,55 contenant 50% de laitier. Les coefficients d'absorption capillaire mesurés sont sensiblement les mêmes que pour les bétons témoins.

[*Alexander et Magee, 1999*] obtiennent une diminution du coefficient d'absorption capillaire de 9% pour un béton avec 50% de laitier ($E/C = 0,49$) comparativement au béton témoin (100% de ciment CEM I).

L'absorption d'eau de bétons ou des mortiers avec 30 et 60% de laitier a été mesurée par [*Messad, 2009*] à 28 jours. Une diminution du coefficient d'absorption d'eau à 24h de 20% environ a été enregistrée sur le béton avec 30 % de laitier. Par contre, le coefficient d'absorption d'eau reste

dans le même ordre de grandeur avec 60% de laitier comparativement au béton témoin (100% de ciment CEM I).

Après 28 jours de cure humide, [Hadjisadok *et al.*, 2012] observent expérimentalement que l'introduction de 15 à 50% de laitier ne modifie pas le coefficient d'absorption capillaire de bétons de rapport E/C = 0,65 par rapport à un béton de 100% ciment CEM I. En revanche, une cure humide à 90 jours conduit à une diminution de ce coefficient de 50 % par rapport aux bétons à 28 jours en cure humide.

- **avec des cendres volantes**

[Thomas *et al.*, 1990] ont mené une étude sur des bétons in-situ de rapport E/C égal à 0,55 contenant 30% de cendres volantes. Les coefficients d'absorption capillaire mesurés sont sensiblement les mêmes que pour les bétons témoins.

Après 28 jours en cure humide, [Messad, 2009] obtient un coefficient d'absorption capillaire 90% plus élevé avec un béton contenant 30% de cendres volantes par rapport à un béton de référence (100% de ciment CEM I). Ceci s'explique par l'existence de facteur qui influe sur la porosité et la taille des pores comme la durée de cure humide. Ce résultat peut s'expliquer aussi par la relative lenteur de la réaction pouzzolanique des cendres volantes.

- **avec du métakaolin**

[Sabir *et al.*, 2001] souligne l'effet très positif de 20% de métakaolin dans un mortier puisqu'il enregistre un coefficient d'absorption d'eau deux fois plus faible en présence de métakaolin par rapport au mortier témoin.

[Khatib *et Clay*, 2004] ont obtenu des conclusions comparables sur des bétons avec le même pourcentage de métakaolin.

[San Nicolas *et al.*, 2014] notent qu'un remplacement de 25% de ciment par un metakaolin conduit à une absorption d'eau par capillarité de même ordre de grandeur pour des bétons de rapport E/L de 0,60. Cet effet serait dû à la formation du gel de C-S-H. En effet, la présence des additions pouzzolaniques dans la pâte augmenterait la proportion de gel de silice formé à cause de la réaction pouzzolanique, en s'accompagnant de la diminution de la quantité initiale de Portlandite [Anstice *et al.*, 2005].

- avec du filler calcaire

[*Tsivilis et al., 2003*] ont travaillé sur l'effet des additions calcaires dans des bétons courants de rapport E/C voisin de 0,65. Ils montrent qu'un béton contenant 10 à 35% de filler calcaire possède des valeurs de coefficient d'absorption d'eau à 24h légèrement plus basses que celle d'un béton de référence.

Conclusion :

Il semble que l'introduction d'additions minérales dans les bétons, en substitution partielle au ciment, si elle respecte certaines conditions (cure humide prolongée, dosage optimal des additions minérales, rapport E/C optimisé, ...), ne modifie pas ou réduit un peu l'absorption d'eau par capillarité. Ce comportement peut s'expliquer par l'influence positive :

- des additions pouzzolaniques qui permettent un raffinement de la structure poreuse de ces matériaux avec une diminution de la porosité capillaire [*Chen, 2011*],
- des additions calcaires qui permettent d'obtenir un squelette granulaire plus compact et plus homogène. Ces particules s'intercalent entre les interstices des grains de ciment remplissant ainsi une partie du volume des vides [*Lawrence, 2000*].

V.2.6 Conclusion

D'une manière générale, les indicateurs de durabilité généraux comme la porosité accessible à l'eau, la perméabilité à l'oxygène, la diffusion des ions chlorure, la teneur en Portlandite et l'absorption d'eau (l'indicateur complémentaire) dépendent, d'une part, des caractéristiques du réseau poreux que sont le volume poreux de la matrice cimentaire, la dimension de ces pores, la tortuosité et la connectivité du réseau poreux (barrière physique) et, d'autre part, de la stabilité des hydrates (barrière chimique).

Les additions minérales potentiellement réactives étudiées ici ne contribuent pas forcément à la diminution de la porosité totale. En revanche, leur utilisation conduit, si les conditions d'hydratation sont correctes, à l'obtention, le plus souvent, d'un réseau poreux plus fin avec une tortuosité plus élevée ce qui conduit à une diminution de la perméabilité et de la diffusion des chlorures [*Buil et Ollivier, 1992 ; Mai, nbu, 2013*].

Pour les additions minérales inertes, on observe, pour des pourcentages de remplacement de 10 à 30% de filler calcaire, au mieux des indicateurs de durabilité globaux inchangés ou qui sont plus élevés.

Il faut être prudent car ces conclusions ont été établies sur des matériaux différents (différents types de laitier, des métakaolins plus ou moins réactifs...) et des conditions expérimentales variables (perméabilité à l'oxygène ou au nitrogène...).

V.3 Influence des additions minérales sur les indicateurs de durabilité spécifiques : la carbonatation

Intéressons-nous maintenant, pour chaque addition minérale, aux résultats de la littérature concernant une dégradation spécifique d'un béton qui est la carbonatation. Les classes d'exposition relative à cette attaque sont les classes XC (de 1 à 4). Là encore, de nombreux protocoles existent (carbonatation naturelle, accélérée, préconditionnement à températures et humidité variables ...) et les comparaisons peuvent être, de ce fait, difficiles. Pour faciliter l'analyse, on s'attachera à indiquer, chaque fois que possible, les principales caractéristiques des essais.

V.3.1 Influence des additions calcaires sur la carbonatation

[Ranc et Carion, 1989] cités dans [La durabilité des bétons, 1992] mesurent des profondeurs de carbonatation comparables pour des bétons contenant 15 et 20% de filler calcaire avec celles obtenues pour des bétons contenant 100% de ciment Portland.

[Michel et al., 2008] montrent que la substitution de 15 à 35% de ciment par six fillers calcaires plus ou moins riches en calcite conduit à une très légère diminution de la profondeur de carbonatation accélérée (préconditionnement de 14 jours à 50°C, réhumidification en salle à 20°C, 60% HR) par rapport à un béton de référence. Ces résultats ont été obtenus à partir d'un essai accéléré à 1% de CO₂ et 65% HR après 28 jours de conservation dans l'enceinte pour des échantillons qui ont été préalablement soumis à 28 jours de cure humide. Notons qu'une tendance inverse a été observée après 7 jours d'essai.

[Moro et al., 2011] observent, au contraire, une augmentation significative de la profondeur de carbonatation (facteur 2 à 3,5) avec un taux de substitution du ciment par des additions calcaires plus élevé de l'ordre de 30 à 72%. Les éprouvettes ont subi un séchage de 14 jours à 45°C à 65%HR puis 2 jours de carbonatation accélérée (50% CO₂, HR entre 60 et 80%).

Au vu de ces résultats, il semblerait donc que la profondeur de carbonatation évolue peu pour des taux de substitution inférieur à 20% environ mais qu'au-delà, la carbonatation augmente de façon significative avec le pourcentage d'additions calcaires. Il s'avère qu'un taux de substitution

de 20% en filler calcaire permet de maintenir la complexité des liaisons microstructurales dans la matrice cimentaire.

V.3.2 Influence des additions pouzzolaniques et hydrauliques sur la carbonatation

- la carbonatation des matériaux avec cendres volantes

Thomas et Matthews [Thomas et Matthews, 1992] ont mesuré la profondeur de carbonatation de bétons courants incorporant respectivement 15%, 30% et 50% de cendres volantes. L'effet sur la carbonatation naturelle à 2 ans (en laboratoire et en conditions extérieures) des échantillons contenant 15% et 30% de cendres volantes est peu important pour les trois durées de cure humide étudiées (1, 3 et 7 jours). Au-delà de cette valeur (50% de cendres volantes), les bétons carbonatent significativement plus rapidement que des bétons sans cendres volantes de même résistance en compression. Ces chercheurs soulignent, cependant, que l'effet de la cure humide est bien supérieur à l'augmentation de la teneur en cendres volantes pour un béton de même résistance en compression.

Les résultats sont un peu différents pour Khan et Lynsdale [Khan et Lynsdale, 2002]. Ils ont mené les mêmes essais de carbonatation en conditions naturelles. Après deux ans d'essai, la profondeur de carbonatation augmente quasi-linéairement avec l'augmentation du taux de substitution de ciment portland par des cendres volantes de 0 à 40%. Notons que cette étude a été menée sur un béton de hautes performances (E/L de 0,27).

Tsukayama et al, [Tsukayama et al., 1980] ont abouti à des conclusions identiques à [Khan et Lynsdale, 2002] pour des échantillons de bétons courants incorporant 15 et 30% de cendres volantes soumis à des essais de carbonatation naturelle durant 10 ans.

[Atiç, 2003] a étudié le comportement en carbonatation accélérée (5% CO₂, 65% HR) de bétons incorporant des teneurs plus élevées de cendres volantes, respectivement 50 et 70%. Il aboutit aux mêmes conclusions que les chercheurs précédents ([Thomas et Matthews, 1992 ; Sisomphon et Franke, 2007]) mais pour des bétons incorporant 70% de cendres volantes. En revanche, les conclusions sont inverses si le pourcentage de cendres volantes est de 50%. Ainsi, les bétons contenant 50% de cendres volantes ont des profondeurs de carbonatation après 3 mois dans l'enceinte comparables à celles d'un béton courant.

Sisomphon et Franke [Sisomphon et Franke, 2007] ont effectué des essais de carbonatation accélérée sur des bétons avec ou sans cendres volantes. Ils montrent que la substitution de

respectivement 25 et 50% de cendres volantes conduit à des profondeurs de carbonatation plus élevées que celle obtenue pour un béton de référence ($E/L=0,42$). Ils constatent aussi que l'écart est plus significatif dans le cas de 50 % de cendres volantes. La profondeur de carbonatation est ainsi multipliée par deux environ après 9 mois de carbonatation accélérée à 3% CO_2 et 65% HR. Ces résultats sont en accord avec ceux de Thomas et Matthews [Thomas et Matthews, 1992] en carbonatation naturelle.

Quels que soient les protocoles, globalement, la tendance est à une augmentation de la profondeur carbonatée des bétons courants avec le taux de substitution de cendres volantes. Des résultats contradictoires ont toutefois été obtenus notamment pour des teneurs au-delà de 50%.

- **la carbonatation des matériaux avec laitier**

Osborne [Osborne, 1999] a procédé au même essai de carbonatation naturelle in-situ avec des dosages en laitier de 0, 30, 50 et 70% à des échéances de 2,5 et 7,5 ans. Il confirme que la profondeur de carbonatation est significativement plus élevée par rapport aux bétons uniquement confectionnés avec des ciments Portland si le pourcentage de laitier est de 70%. En deçà, la profondeur de carbonatation varie peu. Ces résultats sont confirmés par d'autres travaux du même auteur [Osborne, 1989].

Thomas et al. [Thomas et al., 1990] ont effectué des essais de carbonatation en conditions naturelles sur des bétons in-situ. Ils ont observé que des bétons courants ($E/C=0,55$), âgés de 2,5 ans, avec 50% de substitution massique de ciment portland par du laitier se carbonatent deux fois plus que des bétons contenant uniquement du ciment Portland (respectivement 5,0 et 2,0 mm pour les bétons aux laitiers et les bétons de référence). Ceci est confirmé par [Baron et al., 1996]. Cependant, Thomas et al, expliquent partiellement ces résultats en soulignant que les bétons avec laitier sont significativement moins perméables aux gaz et aux liquides que les bétons ne contenant que du ciment portland.

[Bouikni et al., 2009] ont quantifié la carbonatation en conditions naturelles, à 6 mois, pour des bétons avec 50 et 65 % de substitution massique du ciment Portland par du laitier de haut fourneau conservés après 1 jour de cure humide dans le laboratoire. La profondeur de carbonatation est de 15 à 30 % plus élevée pour le béton incorporant 65% de laitier par rapport au béton contenant 50 % de laitier. Les auteurs confirment l'effet néfaste d'une durée de cure humide trop courte puisque des essais réalisés sur ces mêmes matériaux conservés en salle humide durant 6 mois mettent en évidence une profondeur de carbonatation nulle.

[Qiang et al., 2013] constatent que la profondeur de carbonatation de bétons courants ($E/L=0,50$) soumis après 3 jours de cure humide à 28 jours de carbonatation en conditions accélérées et incorporant respectivement 15, 30 et 45% de laitiers augmente graduellement avec le pourcentage d'addition. Si la durée de cure humide est de 28 jours, on constate une augmentation significative de la profondeur carbonatée pour, seulement, une teneur en laitier de 45% (de 1,4 mm sans laitier à 7,3 mm avec 45% de laitier). Les auteurs confirment donc l'influence positive de l'augmentation de la durée de cure humide. Ils concluent, en outre, que le paramètre « dosage en laitier » à une faible influence sur la carbonatation de bétons de même résistance en compression à 28 jours (si ces bétons ont été soumis à, au moins, 3 jours de cure humide) comparativement à la durée de cure humide. Les conditions d'essais de carbonatation accélérée (% CO_2 , HR) ne sont malheureusement pas spécifiées.

Sisomphon et Franke [Sisomphon et Franke, 2007] montrent que l'utilisation de ciment au laitier de haut fourneau CEM III/B (avec une teneur en laitier de 60 à 86%) augmente dans des proportions comparables à Qiang et al la profondeur de carbonatation (65% environ dans ce cas) par rapport à un béton contenant seulement du ciment portland CEM I. Ces résultats ont été obtenus à partir d'un essai accéléré à 3% de CO_2 et 65% HR après 9 mois de conservation dans l'enceinte pour des échantillons qui ont été préalablement soumis à 28 jours de cure humide et 5 mois dans le laboratoire.

Les conclusions sont sensiblement identiques à celles obtenues avec les cendres volantes. Ainsi, des résultats contradictoires sont présentés avec la mise en évidence d'un seuil de 50% de laitier pour certaines études mais pas pour d'autres. En revanche, au-delà de 50%, tous les résultats confirment une augmentation de la carbonatation quel que soit le protocole utilisé et le mode de conservation. En effet, la substitution de ciment par des additions réactives modifie la microstructure des hydrates et en particulier celle des C-S-H, et par conséquent la densification de la matrice hydratée [Richardson, 2007]. Il est probable que cette augmentation des C-S-H, provoque une diminution de la profondeur de carbonatation.

- **la carbonatation des matériaux avec métakaolin**

Batis et al [Batis et al, 2005] ont étudié le comportement de mortiers en environnement corrosif (immersion partielle ou totale dans une solution à 3% de NaCl), incorporant deux additions de métakaolin de composition minéralogique différente (% de kaolinite de 52 et 96% respectivement) avec des taux de substitution de 10, 20 et 30%. A partir de mesures de profondeur carbonatée après 8 mois d'essais, de résistances en compression, de potentiel de corrosion, de

pertes de masse et de porosité mercure, les auteurs mettent en évidence un optimum de métakaolin à 10%.

[Bernal *et al.*, 2010] ont analysé des résultats d'essais de carbonatation accélérée (3% de CO₂, 65% HR) effectués sur des mortiers (E/L=0,47) avec laitier et une proportion de 10 et 20% de métakaolin après 14 et 21 jours de conservation en enceinte. Ils mettent en évidence un seuil de 20% de métakaolin au-delà duquel la résistance mécanique chute et la profondeur de carbonatation augmente.

[Saillio, 2012] constate que la profondeur de carbonatation de bétons courants (E/L=0,50) soumis après 7 jours de cure humide à 2 mois de carbonatation en conditions accélérées (1,5% de CO₂, 65% HR) et incorporant respectivement 10 et 25% de métakaolin varie peu avec le pourcentage d'addition. Il est à noter que la profondeur de carbonatation ne change pas avec l'augmentation de la durée de cure humide à 1 an.

Dans une étude publiée en 2014, [San Nicolas *et al.*, 2014] montrent que, contrairement aux autres indicateurs de durabilité (porosité à l'eau, coefficient de diffusion des chlorures ou encore perméabilité à l'oxygène), l'incorporation de 25% de métakaolin dans des bétons courants (E/L=0,60) conduit à une augmentation d'un facteur 2 environ de la profondeur carbonatée après 28 jours de cure humide et 28 jours de conservation dans une enceinte de carbonatation accélérée à 50% de CO₂. Les auteurs soulignent, d'une part, le caractère controversé de l'essai de carbonatation choisi et, d'autre part, expliquent cette mauvaise performance par le fait que la Portlandite est partiellement consommée par la réaction pouzzolanique en présence de métakaolin. Il y a compétition entre l'aspect physique positif que représente le raffinement de la porosité engendré par l'incorporation du métakaolin et l'aspect chimique négatif qu'est la consommation de Ca(OH)₂ lors de la réaction pouzzolanique. Dans ce cas, l'aspect chimique semble l'emporter comme l'illustre la Figure I. 19.

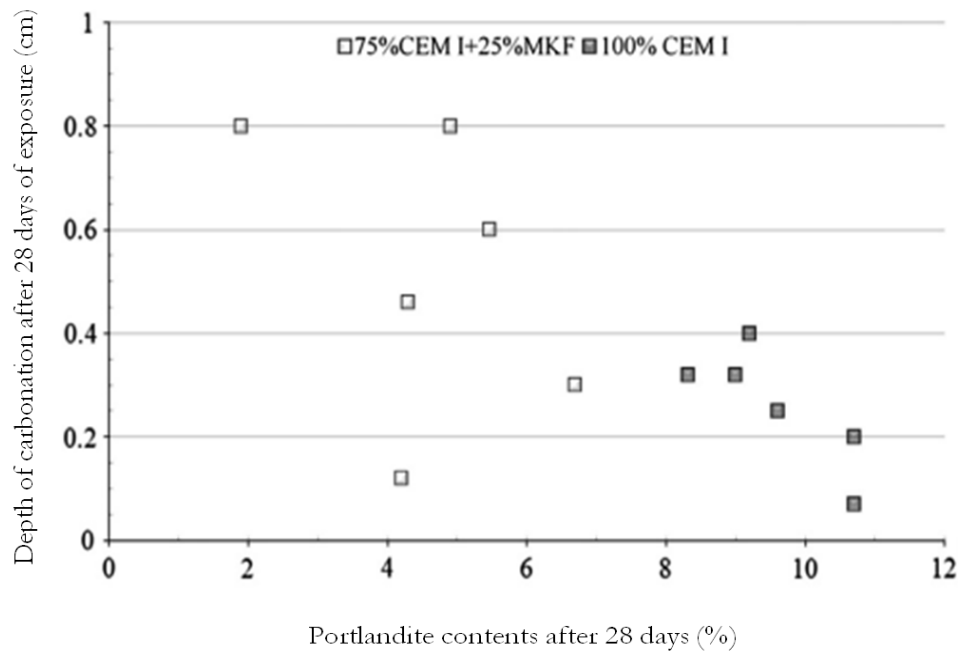


Figure I. 19 : La profondeur de carbonatation accélérée après 28 jours d'exposition en fonction de la teneur en Portlandite [San Nicolas et al., 2014].

Bucher [Bucher, 2015] observe que la profondeur de carbonatation de bétons courants ($E/L=0,60$) soumis après 28 jours de cure humide à 1 an de carbonatation naturelle (en conditions extérieures) et incorporant respectivement 15% et 20% de métakaolin varie peu avec le pourcentage d'addition (de 2,0 mm sans métakaolin à 2,5 mm avec 15% et 20% de métakaolin). En revanche, au-delà de cette valeur (25% de métakaolin), l'auteur observe que la profondeur de carbonatation est multipliée par 2 environ après 1 an de carbonatation naturelle.

Nous avons vu qu'il existe plusieurs comportements de métakaolin qui dépend du taux de substitution. On voit que la profondeur de carbonatation pour des bétons en deçà de 20%-30% de métakaolin, est peu importante, au-delà, cette profondeur est plus significative. En effet, un seuil de 20 à 30% de métakaolin conduit à une segmentation des chemins percolants engendrée par les produits hydratés issus de la réaction pouzzolanique, ce qui peut expliquer la diminution de la profondeur de carbonatation.

V.3.3 Conclusion

L'influence de taux de substitution variable en additions inertes (filler calcaire), pouzzolaniques (cendres volantes, métakaolin) ou hydraulique latente (laitier) sur la profondeur de carbonatation de bétons courants a été largement étudiée.

Globalement, les résultats vont tous dans le même sens : la résistance à la carbonatation des bétons avec additions diminue avec l'augmentation du taux de substitution jusqu'à un taux optimal. Cependant, les taux de substitution à partir desquels leur effet devient significatif diffèrent selon les auteurs. Ainsi, on observe généralement des seuils de 20% pour les fillers calcaires et 10 à 20% pour le métakaolin et des seuils voisins de 50% pour les cendres volantes et les laitiers.

Pour les bétons à base de filler calcaire, ce seuil de 20% s'explique sans doute par la compétition entre, d'une part, le paramètre positif vis-à-vis de la carbonatation : « raffinement de la structure poreuse » engendré par la présence de filler calcaire et, d'autre part, le paramètre négatif : « diminution de la quantité de ciment » et donc de Portlandite. Il semble qu'à un taux de 20% le premier effet (filler) prend le pas sur le second. En effet, les fillers calcaire peuvent combler les interstices granulaires inaccessibles aux grains de ciment, ce qui rend le béton plus compact en remplissant des vides [Lawrence, 2000].

Pour les bétons avec additions pouzzolaniques ou hydrauliques latentes, le seuil approximatif optimal de 20% pour le métakaolin et 50% pour les cendres volantes et le laitier, conduisant à un meilleur raffinement de la structure poreuse dû à l'incorporation de ces additions, est le paramètre positif prédominant. Au contraire, au-delà de cet optimum, suite aux réactions pouzzolaniques, la quantité de Portlandite disponible pour la carbonatation chute et le processus de carbonatation s'accélère. En effet, les additions potentiellement réactives agissent avec deux effets antagonistes sur la microstructure des bétons qui peuvent se compenser selon le taux d'incorporation et selon la nature de l'addition employée.

Il est important de souligner, toutefois, que le paramètre "durée de cure humide" est essentiel et a une influence plus importante vis-à-vis de la cinétique de carbonatation que le taux de substitution des additions minérales ou pouzzolaniques.

VI. Conclusion générale

Le remplacement du ciment par des additions minérales est une pratique courante pour des raisons économiques et environnementales (consommation d'énergie et dégagement de CO_2). A ce titre, cette étude bibliographique est consacrée sur la nécessité d'ancrer cette démarche performantielle qui est autorisée par la norme NF EN 206 à travers les deux articles (NF EN 206, 5.3.2 et 5.3.3) et la précise dans deux annexes (E et J).

C'est dans ce sens que notre étude est menée sur des bétons conformes à l'approche prescriptive dit de « **référence** » et sur des bétons non-conformes à l'approche prescriptive en substituant une partie du ciment par des teneurs élevées en additions minérales.

Dans ce contexte, une campagne expérimentale a été menée sur un ensemble de bétons représentatifs de ceux qui peuvent être utilisés in situ. Les propriétés de ses matériaux ont été déterminées à travers :

- les indicateurs de durabilité généraux,
- les indicateurs de durabilité spécifiques.

Notre objectif est d'évaluer la durabilité potentielle de bétons soumis au risque de carbonatation, la principale sollicitation environnementale des matériaux cimentaires. Cette étude s'est faite de manière à pouvoir comparer les résultats en conditions expérimentales accélérées et naturelles.

Chapitre II

Étude expérimentale - Matériaux et protocoles

I. Introduction

Ce travail de thèse concerne uniquement les bétons formulés pour un usage courant pour le bâtiment. Dans un premier temps, ce chapitre présente les constituants de base utilisés et les formulations des bétons étudiés. Dans une seconde partie, les procédures de coulage, les modes de conservation ainsi que les essais de caractérisation à l'état frais et à l'état durci sont présentés.

Un soin particulier est apporté à la description des méthodes utilisées pour déterminer les indicateurs de durabilité dits généraux tels que la porosité accessible à l'eau, la perméabilité au gaz, le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure et la quantité de Portlandite.

Dans l'étape suivante, pour analyser les propriétés des bétons vis-à-vis de leur résistance à la carbonatation, des essais de carbonatation (en conditions accélérée et naturelle) sont détaillés ainsi que des essais microstructuraux complémentaires effectués afin de mieux comprendre et interpréter l'ensemble des résultats.

Enfin, nous aborderons les essais préliminaires, permettant de valider les formulations en se basant sur des critères de performance mécanique et d'ouvrabilité du béton.

II. Matériaux utilisés

II.1 Liant

Les essais sont réalisés sur bétons formulés à base d'un ciment CEM I 52,5 R et d'additions minérales (Laitier de haut fourneau, Cendres volantes, Filler calcaire et Métakaolin) dont l'origine est indiquée dans le Tableau II. 1.

Produits	Usines	Formulations
CEM I 52,5 R	Lafarge du Val d'Azergues	Toutes les formulations
Laitier de haut fourneau	ECOCEM Usine de Moerdijk	LA40
Cendres volantes	SPI Cordemais	CV30
Filler calcaire	CARMEUSE Usine d'Orthez	FC30 et FC50
Métakaolin	ARGECON Usine de Fumel	MK20

Tableau II. 1 : Provenance du ciment et des additions utilisées.

Ainsi, le seul paramètre distinguant les liants sera la nature et la proportion d'addition minérale utilisée en substitution du ciment. Les additions minérales choisies permettent de couvrir la majeure partie des additions disponibles sur le marché.

Les tableaux II.2 et II.3 présentent les compositions chimiques et les propriétés physiques du ciment et des additions minérales.

Ciment (C)								
Type	Masse volumique (g/cm ³)		Surface spécifique blaine (cm ² /g)		Clinker (% en masse)		Addition (% en masse)	
CEM I 52,5R	3,16		4347		97		3 (filler calcaire)	
Oxydes (% en masse)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	K ₂ O	LOI
	20,90	3,40	4,40	65,10	2,74	0,60	0,60	1,25
Formule de Bogue (%) (massique)	C ₃ S		C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse		
	68,0		11,3	0,6	14,6	4,0		

Tableau II. 2 : Composition chimique du ciment utilisé dans cette étude (données fournisseur).

Quatre additions minérales sont employées dans la confection des matériaux cimentaires étudiés. Il s'agit d'une cendre volante, d'un laitier de haut-fourneau, d'un métakaolin et d'un filler calcaire. Les compositions chimiques et propriétés physiques des différentes additions minérales utilisées sont données dans le Tableau II. 3.

	Cendre volante (CV)	Laitier de haut fourneau (LA)	Métakaolin (MK)	Filler calcaire (FC)
Caractéristiques physiques				
Masse volumique (g/cm ³)	2,00	2,89	2,51	2,69
Surface spécifique (cm ² /g)	(Blaine : 2000)	(Blaine : 4300)	(BET : 14000)	(Blaine : 4280)
D ₁₀ (µm)	2,3	4,4	1	1,6
D ₅₀ (µm)	12	27,8	19	12
Compositions chimiques (%)				
SiO ₂	53,75	33,30	67,10	1,00
Al ₂ O ₃	26,03	12,50	26,80	0,26
Fe ₂ O ₃	7,42	0,40	2,56	0,40
CaO	2,15	41,50	1,12	n.d
CaCO ₃	n.d	n.d	n.d	96,30

Tableau II. 3 : Compositions chimiques et propriétés physiques des additions minérales utilisées (données fournisseur).

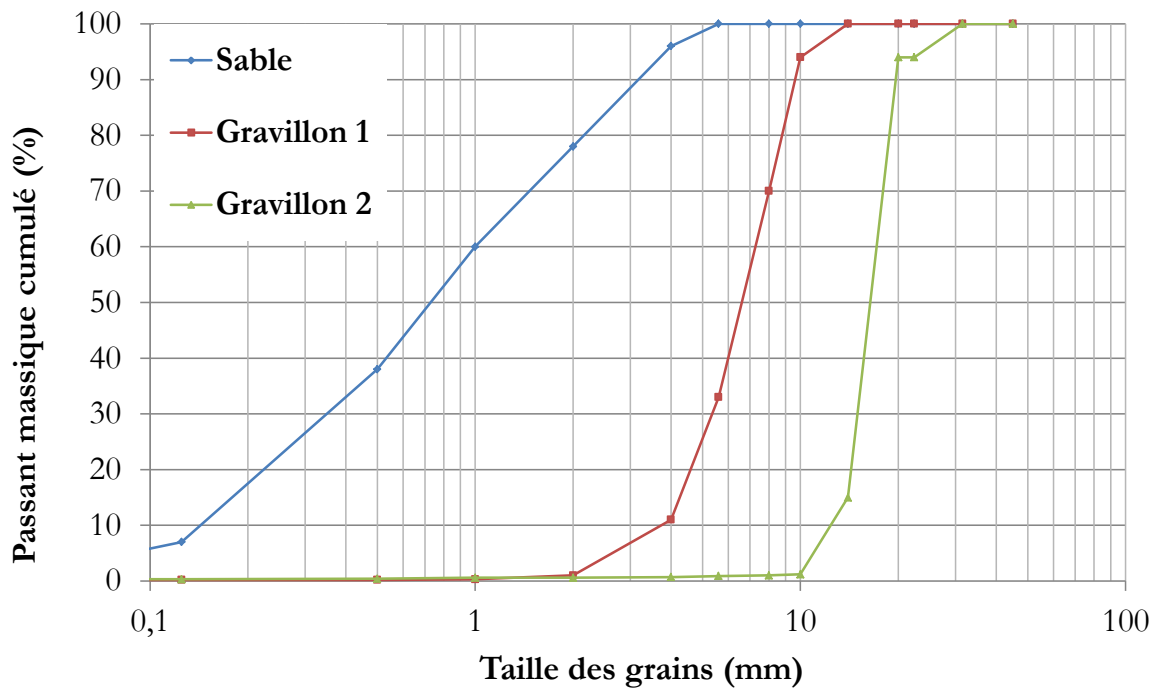
La finesse des additions minérales s'obtient en effectuant une mesure indirecte, il est donc essentiel de spécifier la méthode de détermination, par exemple Blaine ou B.E.T. (azote liquide). Les additions minérales sélectionnées pour cette étude sont de finesse et d'origines différentes afin d'identifier le rôle joué par la nature minéralogique des additions minérales mais aussi par leur finesse.

II.2 Granulats

La présence de granulats calcaires dans la pâte influe sur certaines mesures. Par exemple, [Villain et al., 2006] ont constaté au cours de leurs travaux que la présence des granulats calcaires dans les bétons modifiait la précision de l'analyse thermogravimétrique (ATG). Par conséquent, nous avons choisi d'employer un second granulats de nature différente pour l'élaboration des bétons. Le choix de sélection du granulats a été basé sur deux critères ;

- d'inertie chimique,
- de propriétés d'adhérence entre le granulats et la pâte de ciment.

Les granulats siliceux lavés répondent à l'ensemble des critères présentés ci-dessus. En effet, le granulats siliceux est connu pour son inertie chimique. De même, l'utilisation de ce type de granulats lavé permet l'obtention de propriétés d'adhérence entre le granulats et la pâte lors du malaxage anhydre. L'auréole de transition entre la pâte de ciment et le granulats (Interface Transition Zone) est généralement considérée comme une zone de faiblesse pour le béton. En effet, les propriétés mécaniques et la durabilité des bétons dépendent non seulement de la qualité de la pâte de ciment (rapport E/C, nature du ciment utilisé, etc), de la nature et de la granulométrie des agrégats et de la proportion de chacun d'eux dans le mélange, mais également de l'adhérence entre les granulats et la pâte [Agostini et al., 2007]. La Figure II. 1 présente les courbes granulométriques du sable (S) et des deux gravillons (G₁ et G₂).

Figure II. 1 : Courbes granulométriques de S, G₁, G₂.

Le Tableau II. 4 présente les caractéristiques générales des granulats. Les granulats utilisés sont d'origine alluvionnaire de Garonne. Les mêmes granulats ont été utilisés pour les six formules de béton afin de ne pas introduire un paramètre supplémentaire dans l'analyse des résultats.

	S	G₁	G₂
Nature alluvionnaire	Siliceux	Siliceux	Siliceux
Classe	0/4	4/10	11,2/22,4
Traitement	Roulé lavé	Roulé lavé	Semi-concassé lavé
Masse volumique (kg/m³)	2660	2680	2620
Absorption (%)	1,47	1,02	0,76

Tableau II. 4 : Propriétés générales des granulats.

II.3 Adjuvant

Afin de comparer les bétons, il a été décidé de viser une maniabilité comparable, compatible avec les besoins d'un coulage de bâtiment. Nous visons donc un affaissement de classe S4 (classe de consistance la plus utilisée par les entreprises, dans le cadre d'un béton courant, ex. Béton Bonyan).

Nous avons utilisé un superplastifiant réducteur d'eau de type Glénium sky 537 afin d'atteindre la classe d'affaissement souhaité. Le Tableau II. 5 présente certaines caractéristiques de cet adjuvant.

Glénium sky 537	Nature	Plage d'utilisation	Densité (g/cm ³)	Extrait sec (%)
	Superplastifiant	0,2 à 3,0* %	1,05 ± 0,02	20 ± 2%
* % en masse de ciment				

Tableau II. 5 : Caractéristiques de l'adjuvant utilisé.

III. Formulations des bétons de l'étude

Dans une première campagne expérimentale, nous travaillons sur l'influence des additions minérales (filler calcaire, cendre volante, laitier, métakaolin) sur les indicateurs de durabilité généraux et sur la résistance à la carbonatation. Pour cela, plusieurs bétons sont testés sachant que le squelette granulaire et le rapport E/L sont maintenus constants tandis que la partie liante est modifiée (C+X%Ad).

Le ciment CEM I est substitué par une addition minérale. Les mélanges sont les suivants :

- Béton 1. Témoin (100% de ciment CEM I),
- Béton 2. CEM I + cendre volante,
- Béton 3. CEM I + filler calcaire,
- Béton 4. CEM I + laitier,
- Béton 5. CEM I + métakaolin.

Pour les bétons avec addition minérale (béton 2 à 5), nous avons déterminé les taux de remplacement pour chaque addition minérale à partir de retours d'expérience.

Retour d'expérience	Respect des prescriptions de la norme NF EN 206
$E/L = 0,55$	$E_{\text{eff}}/L_{\text{eq}} = 0,65$
$RC_{\text{min}} = 20/25$	$RC_{\text{min}} = 20/25$
Teneur en liant _{eq} (300 kg/m ³)	Teneur mini en liant _{eq} (260 kg/m ³)

Tableau II. 6 : Exemple de la formulation respectant les critères prescriptifs de la classe XC2.

Dans le cadre de notre étude sur les ouvrages courants de bâtiment, la première étape a été la confection de trois bétons de référence (Réf1, Réf2 et CV30) dont les compositions sont conformes aux prescriptions de la norme NF EN 206 pour la classe d'exposition XC2 (cf. Tableau II. 6). La composition de ces trois bétons de référence est donnée dans le Tableau II. 7 (A=Addition ; C = Ciment ; E = Eau efficace ; M_v = Masse volumique).

Designation	Réf1	Réf2	CV 30
Ciment CEM I 52,5 R	300	275	210
Laitier de haut fourneau	0	0	0
Cendres volantes	0	0	90
Métakaolin	0	0	0
Filler calcaire	0	0	0
Sable 0/4	794	816	794
Gravillon 4/10	312	327	312
Gravillon 11/22	794	816	794
Eau efficace	165	151	165
Superplastifiant	1,20	1,10	0,63
Air occlus (%)	3,0	3,2	3,0
M_v théorique du béton frais	2386	2406	2327
M_v état frais	2404	2397	2384
A/(A+C) (%)	0	0	30
E/(A+C)	0,55	0,55	0,55

Tableau II. 7 : Composition des bétons de référence [kg/m³].

Quatre autres bétons étudiés sont non-conformes vis-à-vis de l'approche prescriptive de NF EN 206 (LA40, MK20, FC30 et FC50) (cf. Tableau II. 8). Pour évaluer les relations entre les bétons conformes à l'approche prescriptive (référence) et les bétons non-conformes on conserve le même squelette granulaire et le même rapport eau/liant égal à 0,55.

Désignation	LA40	MK20	FC 30	FC 50
Ciment CEM I 52,5 R	180	240	210	150
Laitier de haut fourneau	120	0	0	0
Cendres volantes	0	0	0	0
Métakaolin	0	60	0	0
Filler calcaire	0	0	90	150
Sable 0/4	794	794	794	794
Gravillon 4/10	312	312	312	312
Gravillon 11/22	794	794	794	794
Eau efficace	165	165	165	165
Superplastifiant	0,72	1,68	0,63	0,45
Air occlus (%)	3,4	3,5	2,7	3,5
M_v théorique du béton frais	2357	2318	2353	2345
M_v état frais	2368	2352	2295	2358
A/(A+C)%	40	20	30	50
E/(A+C)	0,55	0,55	0,55	0,55

Tableau II. 8 : Composition des bétons non-conforme [kg/m³].

Comme il a été expliqué plus haut, les bétons non-conformes à l'approche prescriptive sont destinés aux structures soumises au risque de corrosion induite par carbonatation (XC2), dont les désignations ne reprennent pas les exigences de la norme correspondant à cette classe d'exposition. Contrairement à l'approche prescriptive, le taux de substitution maximal $(A/A+C)_{\max}$ dépasse celui de la norme de 10% dans le cas du béton avec laitier (LA), 5% et 25% pour les bétons avec filler calcaire (FC) et 5% dans le cas du béton avec métakaolin (MK).

IV. Procédures de coulage et mode de conservation

Pour la confection des éprouvettes, une gâchée de 50 litres de béton par formulation est réalisée de la manière suivante :

- introduction des gravillons, du ciment et du sable successivement dans la cuve du malaxeur (cf. Figure II. 2-a),

- malaxage à sec pour l'homogénéisation pendant deux minutes,
- introduction de la totalité de l'eau de gâchage dans la cuve du malaxeur avec un tiers de la masse du superplastifiant, suivi d'une homogénéisation rapide de l'ensemble, et malaxage pendant une minute,
- arrêt du malaxeur 30 secondes pour vérifier les propriétés d'ouvrabilité et l'introduction des deux tiers restants du superplastifiant,
- le cycle se termine par un malaxage de deux minutes.

Les bétons frais sont coulés dans des moules préalablement huilés en deux couches vibrées sur table vibrante (cf. Figure II. 2-b).

Les moules sont couverts et conservés dans une salle de conservation humide ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 95 \pm 5\%$) (cf. Figure II. 2-c), puis démoulés après 24 heures et conservés dans la salle humide 28 jours pour les bétons Réf1, Réf2 et les bétons à base de filler calcaire (FC30 et FC50), et 56 jours pour les bétons à base d'additions minérales potentiellement réactives (LA40, CV30 et MK20). Ce processus de conservation des matériaux dans des conditions de température et d'humidité relative permet de garantir une teneur en eau importante permettant l'amélioration d'hydratation du système (ciment et addition). En effet, des travaux ont montré l'influence de la condition de cure sur les propriétés hydrauliques des additions minérales [Bier, 1986 ; Balayssac et al., 1995 ; Saillio, 2012 ; Qiang et al., 2013].

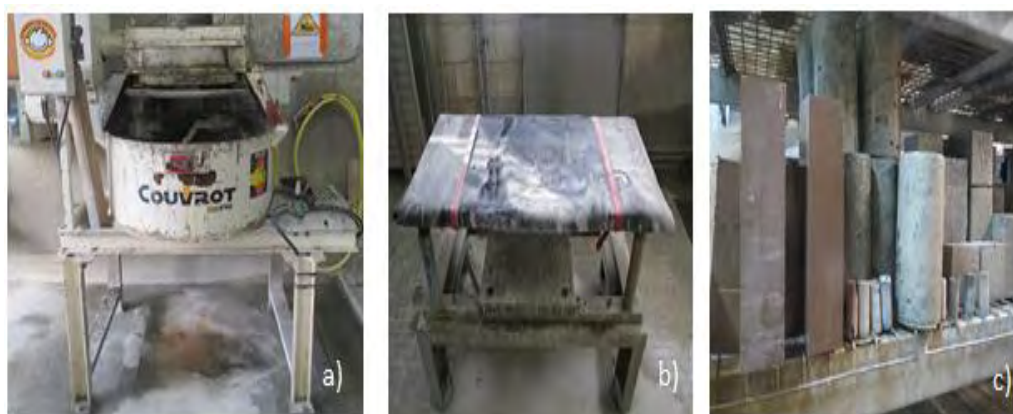


Figure II. 2 : le malaxeur (a), la table vibrante (b) et la salle de conservation humide (c).

V. Essai de caractérisation des gâchées à l'état frais et durci

Etant donné que notre étude est appliquée aux ouvrages courants de bâtiment destinés aux structures soumises au risque de corrosion induite par carbonatation (XC2), il est nécessaire de

contrôler le processus dès le gâchage, à l'état frais (affaissement, masse volumique et air occlus) et à l'état durci (résistance en compression) du béton, afin de mesurer les caractéristiques acquises.

V.1 A l'état frais

V.1.1 Affaissement au cône d'Abrams

L'essai d'affaissement au cône d'Abrams est le plus couramment employé pour caractériser la consistance du béton sur chantier. Cet essai est effectué conformément aux prescriptions de la norme NF EN 12350-2. Dans cet essai, la consistance est appréciée par l'affaissement que connaît un cône de béton soumis à son propre poids. La norme NF EN 206 définit cinq classes de consistance. Ces classes sont définies en fonction de l'affaissement mesuré : ferme, plastique, très plastique, fluide et très fluide (cf. Tableau II. 9).

Classe de consistance	Affaissement (mm)
S₁ (Ferme)	10 à 40
S₂ (Plastique)	50 à 90
S₃ (Très plastique)	100 à 150
S₄ (Fluide)	160 à 210
S₅ (Très fluide)	> ou = 220

Tableau II. 9 : Définition des classes de consistance selon la norme NF EN 206.

Le béton est introduit dans le moule tronconique métallique sans fond de 300 mm de haut, 200 mm de diamètre en sa partie inférieure et de 100 mm en sa partie supérieure. Le cône posé sur une plaque d'appui rigide et plate est rempli de trois couches de béton frais et chaque couche est piquée 25 coups. Après avoir arasé le bord supérieur du moule, celui-ci est retiré en 3 secondes par une remontée verticale et régulière, puis l'on mesure, aussitôt après, l'affaissement (cf. Figure II. 3).



Figure II. 3 : Cône d'Abrams

V.1.2 Mesure de la masse volumique apparente

L'essai de détermination de la masse volumique apparente à l'état frais du béton suit la référence normative NF EN 12350-6. Pour chaque formulation, nous avons mesuré la masse volumique apparente du béton frais en remplissant un récipient de 8 dm³ (cf. Figure II. 4) après le malaxage. La masse volumique apparente est donnée par l'équation suivante (cf. Eq II- 1) :

$$\rho = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{Eq II- 1}$$

où :

- ρ (kg/m³) : masse volumique du béton frais,
- M_2 (kg) : masse du récipient plus la masse de béton contenu dans le récipient,
- M_1 (kg) : masse du récipient,
- V (m³) : volume du récipient.

V.1.3 Mesure de la teneur en air occlus

Après le gâchage, nous mesurons la teneur en air occlus selon la norme NF EN 12350-7. A partir de cet essai, on détermine la quantité d'air présente dans un volume connu de béton frais.

L'essai consiste à remplir l'aréomètre (cf. Figure II. 4) en deux couches vibrées sur table vibrante à béton et à compléter le volume avec l'eau et à tapoter légèrement à l'aide du maillet afin d'éliminer l'air adhérent aux surfaces intérieures du couvercle. Ensuite, on ferme l'orifice et on applique la pression d'essai à l'aide de la pompe à air. La valeur enregistrée exprime le pourcentage d'air occlus par rapport au volume total de béton.



Figure II. 4 : Dispositif expérimental de l'aéromètre à béton

V.2 A l'état durci : Résistance en compression

L'essai de résistance en compression est réalisé suivant les prescriptions de la norme NF EN 12390-3 [NF EN 12390-3, 2003]. Le but de l'essai est de vérifier que les résistances de toutes les formulations ont atteint au moins les valeurs requises par la norme NF EN 206 (classe XC2).

L'essai est pratiqué sur trois cylindres de dimensions ($\varnothing 11 \times h 22$) cm³ dont les extrémités sont rectifiées pour être planes. Les éprouvettes sont soumises à une charge verticale d'une presse de capacité maximale de 300 tonnes pilotée en force. La vitesse de mise en charge est de 0,5 MPa/s conformément à la norme NF EN 12390-3.

VI. Caractérisation de la durabilité des bétons

VI.1 Les indicateurs de durabilité généraux

VI.1.1 Porosité accessible à l'eau

Le principe de la mesure consiste à déterminer la part de vide contenu dans le matériau à l'état durci. La porosité à l'eau du matériau peut être déterminée par pesée hydrostatique.

Les essais de porosité accessible à l'eau sont effectués selon le mode opératoire AFPC-AFREM [AFPC, 1997] (cf. Figure II. 5) sur des éprouvettes de diamètre 11cm et de hauteur 22cm, sciées en trois et placées dans un dessiccateur sous vide pendant 4 heures. Elles sont ensuite saturées dans l'eau sous vide pendant une durée de 48 heures. Les échantillons sont soumis à une

pesée hydrostatique qui permettra d'évaluer leur volume (M_{eau}) et à une pesée dans l'air qui est assimilée à la masse saturée en eau (M_{air}) après avoir essuyé leur surface avec un chiffon humide.



Figure II. 5 : Dispositif expérimental de porosité accessible à l'eau sur échantillons de béton durcis au LMDC.

Enfin, les échantillons sont placés dans une étuve à 105 °C jusqu'à masse constante (une différence de moins de 0,05% entre 2 pesées effectuées à 24 heures d'écart) : la masse finale obtenue (M_{sec}) correspond à un état sec du matériau. La porosité accessible à l'eau est calculée suivant l'équation ci-dessous (cf. Eq II- 2) :

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \times 100 \quad \text{Eq II- 2}$$

où :

- ε : porosité accessible à l'eau en %,
- M_{air} : masse (en gramme) de l'éprouvette saturée d'eau pesée dans l'air,
- M_{eau} : masse (en gramme) de l'éprouvette saturée d'eau pesée dans l'eau,
- M_{sec} : masse (en gramme) de l'éprouvette sèche pesée dans l'air.

VI.1.2 Perméabilité au gaz

La perméabilité au gaz constitue un indicateur de durabilité général qui mesure la capacité d'un matériau poreux à être traversé par un flux de gaz sous l'effet d'un gradient de pression.

Les essais de perméabilité au gaz sont réalisés selon le protocole AFPC AFREM [AFPC, 1997] sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 15cm et de hauteur 5cm obtenues par sciage d'éprouvettes de diamètre 15cm et de hauteur 20cm. L'essai est effectué sur trois éprouvettes simultanément.

La préparation des échantillons consiste, en général, à sécher une partie ou la totalité du réseau poreux. Or, un béton soumis à des températures élevées subit des transformations physico-chimiques et des fissurations thermiques (endommagement) qui peuvent modifier sa microstructure [Noumowe, 1995]. Nous avons donc réalisé l'essai de perméabilité à l'oxygène selon deux modes de pré-conditionnement : les échantillons sont séchés jusqu'à masse constante (une différence de moins de 0,05% entre deux pesées effectuées à 24 h d'écart) à 80°C, la perméabilité à l'oxygène est mesurée puis le séchage est repris à 105°C, et la perméabilité à l'oxygène est mesurée à nouveau. La perte de masse Δm (%) des échantillons est calculée par la relation suivante (cf. Eq II- 3) :

$$\Delta m(\%) = \frac{m_{\text{éch.ini.}} - m_{\text{éch.}(t)}}{m_{\text{éch.ini.}}} \times 100 \quad \text{Eq II- 3}$$

Avec : $m_{\text{éch.ini.}}$ (kg) la masse initiale de l'échantillon de béton et $m_{\text{éch.}(t)}$ (kg) sa masse à l'instant t . A la sortie de l'étuve (80°C ou 105°C), les éprouvettes sont placées dans un dessiccateur contenant du gel de silice, dans une pièce régulée à (20 ± 2) °C et $(50 \pm 5)\%$ d'humidité relative pendant 24 heures pour revenir à température ambiante. Après l'imperméabilisation des faces latérales, les cylindres sont placés dans les cellules de perméabilité de l'appareil dit CEMBUREAU (cf. Figure II. 6). L'essai est réalisé sous des gradients de pression compris entre 1 et 4 bars. Dans cette étude, le gaz utilisé pour la mesure est l'oxygène.



Figure II. 6 : Perméamétrie Cembureau au LMDC.

Pour un échantillon poreux donné et une pression d'essai donnée, on exprime la perméabilité apparente K_a (m^2) à partir de l'équation Eq II- 4.

$$K_a = \frac{2 \cdot \mu \cdot L \cdot Q_s \cdot P_s}{A \cdot (P_c^2 - P_s^2)} \quad \text{Eq II- 4}$$

Avec Q_s [$m^3.s^{-1}$] le débit volumique de gaz à la pression P_s [Pa], μ [Pa.s] la viscosité dynamique de gaz, L [m] la longueur de l'échantillon et A [m^2] la section du milieu poreux traversé par le gaz, P_c et P_s [Pa] sont respectivement la pression du gaz à l'entrée et à la sortie du milieu.

Expérimentalement, Klinkenberg (cf. Figure II. 7) a remarqué que la perméabilité apparente au gaz augmente lorsque la pression appliquée à l'entrée de l'échantillon diminue. En fait, à l'écoulement visqueux (ou laminaire) inhérent à tout écoulement d'un fluide incompressible, il faut ajouter l'écoulement de glissement (ou moléculaire) lié à la nature compressible du gaz (quand la taille des pores devient beaucoup plus petite que le libre parcours moyen des molécules de gaz). Cet écoulement est d'autant plus important que la pression d'essai diminue. Pour tenir compte de cette réalité, Klinkenberg a proposé la relation suivante [Klinkenberg, 1941] (cf. Eq II- 5) en supposant donc que la part de l'écoulement moléculaire augmente linéairement avec l'inverse de la pression moyenne d'essai P_{moy} (moyenne entre la pression du gaz à l'entrée et à la sortie du milieu).

$$K_a = K_{int} \left[1 + \frac{\beta}{P_{moy}} \right] \quad \text{Eq II- 5}$$

avec $P_{\text{moy}} = \frac{P_c + P_s}{2}$ et β : coefficient de Klinkenberg.

La perméabilité intrinsèque K_{int} correspondant à la valeur limite de la perméabilité apparente lorsque la pression moyenne d'essai tend vers l'infini.

Le coefficient β , appelé constante de Klinkenberg est la pente de la régression linéaire des différentes mesures de perméabilité apparentes mesurées pour différentes pressions d'essai. Ce coefficient traduit la finesse du réseau poreux et est fonction de la nature du gaz.

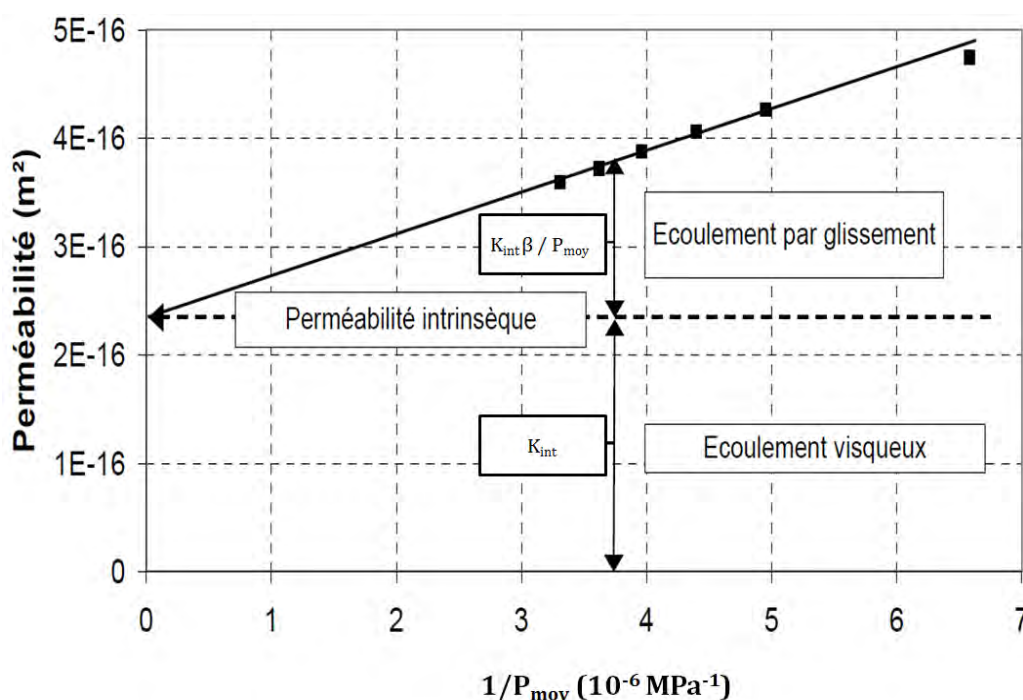


Figure II. 7 : Représentation de la partie de l'écoulement de type visqueux et par glissement ainsi que la perméabilité intrinsèque sur un graphique obtenu à partir de mesures expérimentales de perméabilité apparente selon l'approche de Klinkenberg [Picandet, 2001].

Dans notre étude, nous déterminerons systématiquement K_a avec une pression d'essai à 2 bars (cf. Eq II- 4), K_{int} et le coefficient de Klinkenberg (β) (cf. Eq II- 5).

VI.1.3 Coefficient de migration des chlorures

Le processus de diffusion reste un processus lent, il s'est révélé nécessaire de mettre au point des méthodes permettant d'accélérer le phénomène. C'est la raison pour laquelle des essais de migration ont été développés. Les essais sont menés selon le protocole proposé dans la norme NtBuild 492 [Nordtest méthode NT BUILD 492, approuvé 1999].

L'essai consiste à disposer un échantillon de béton cylindrique de section connue entre deux compartiments (cf. Figure II. 8) contenant à l'amont une solution d'hydroxyde de sodium à 10% en masse (NaOH 110 g/l) enrichie en chlorures (solution composée de NaCl 12 g/l), et à l'aval une solution d'hydroxyde de sodium, de même concentration que la solution amont, mais dépourvue de chlorures.

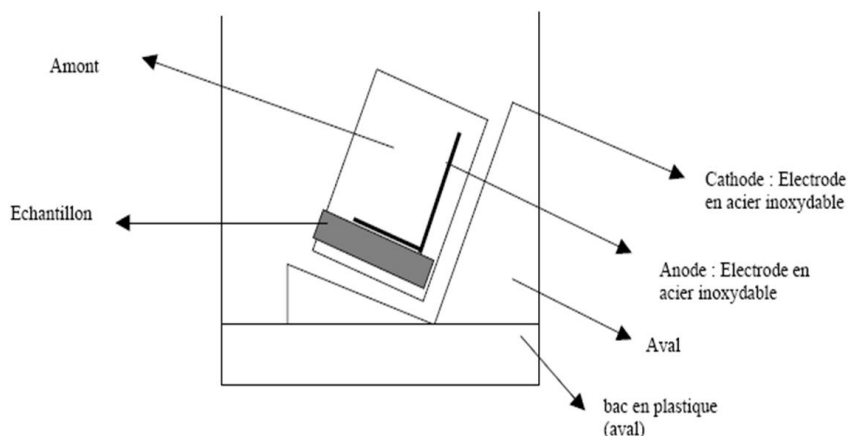


Figure II. 8 : Schéma de la cellule de migration [Truc et al., 2000].

Trois éprouvettes 11x22 cm destinées à l'essai de diffusion des ions chlorure sont sciées de manière à obtenir des disques de 50 mm d'épaisseur et placées dans un dessiccateur sous vide pendant 4 heures. Elles sont préalablement saturées dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sous vide pendant une durée de 18 ± 2 heures à $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

L'essai se déroule en appliquant une différence de potentiel de 30 V pour un échantillon de $\varnothing 11 \times 5 \text{ cm}^3$. Ensuite, on ajuste la tension en fonction de la qualité du béton de telle sorte qu'au bout de 24h (temps de l'essai), le front de pénétration des chlorures n'atteigne pas l'extrémité de sortie de l'éprouvette. Nous pouvons évaluer la qualité du béton à partir de la mesure du courant traversant l'échantillon à l'application des 30 V initiaux (cf. Figure II. 9)

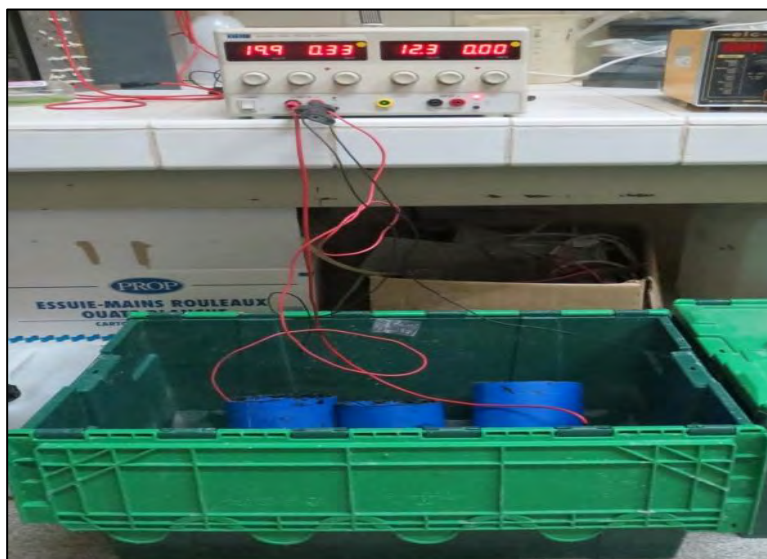


Figure II. 9 : Dispositif expérimental de coefficient de migration des chlorures au LMDC.

Après l'essai, l'échantillon est rompu par fendage et chaque face obtenue est vaporisée avec une solution de nitrate d'argent (AgNO_3), ce qui permet d'obtenir la profondeur de pénétration des chlorures notée X_d .

Le coefficient de migration apparent est déterminé par l'équation suivante (cf. Eq II- 6):

$$D_{\text{nssm}} = \frac{0,0239 (273 + T)L}{(U - 2)t} \times \left(X_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273 + T)LX_d}{U - 2}} \right) \quad \text{Eq II- 6}$$

où :

- D_{nssm} : coefficient de migration $\times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{s}$,
- U : tension appliquée en V,
- T : température de la solution de l'échantillon en $^{\circ}\text{C}$,
- L : épaisseur moyenne de la section de l'échantillon en mm,
- X_d : valeur moyenne du front de pénétration en mm,
- t : durée de l'essai en heure.

VI.1.4 Teneur en Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH

Le principe de l'essai consiste à enregistrer la variation de masse d'un échantillon suivant une montée en température jusqu'à environ 1000°C . La vitesse de cette montée est généralement fixée à $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ [Ramachandran *et al.*, 2002] (cf. Figure II. 10).

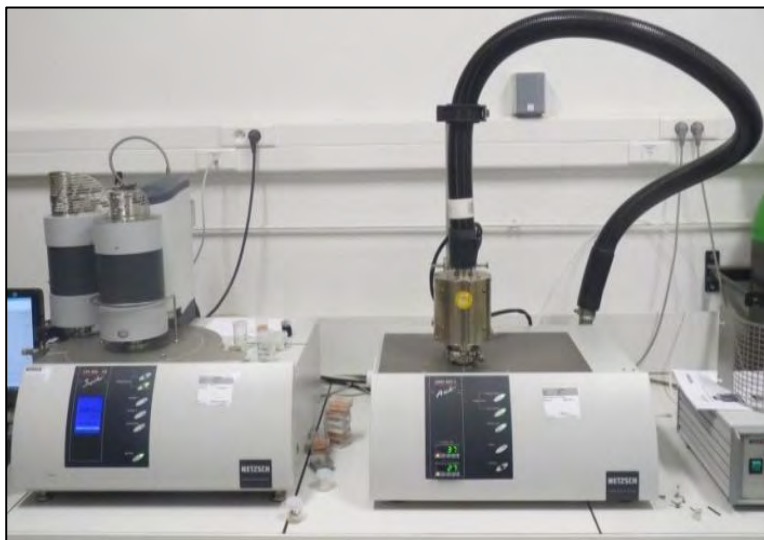


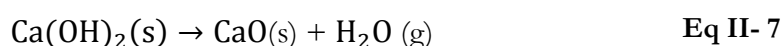
Figure II. 10 : L'analyse thermogravimétrique au LMDC.

Cette technique expérimentale permet d'analyser et de quantifier les phases minéralogiques présentées au sein d'un échantillon. En effet, lors du chauffage, on constate différentes pertes de masse en fonction de la température. Ces pertes sont attribuées à l'évaporation de composés volatils et à la rupture de liaisons chimiques. La température d'évaporation sera fonction de la force de liaison.

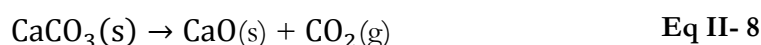
Lors d'une analyse thermogravimétrique, les variations détectées sont de l'ordre du millièème de gramme et l'échantillon est passé sous gaz neutre tel l'azote ou l'argon dans notre cas. Ce flux de gaz a pour but d'empêcher les réactions entre le composé et le gaz ambiant.

Dans le cas d'un matériau cimentaire, on attribue les pertes de masse à quatre phénomènes successifs :

- de 30°C à 105°C : évaporation de l'eau libre ou eau non liée,
- de 105°C à 350°C : déshydratation des C-S-H et des aluminates de calcium hydratés,
- de 450°C à 570°C : dehydroxylation de la Portlandite suivant la réaction suivante (cf. Eq II- 7) :



- de 600°C à 1000°C : dégagement de CO_2 dû à la décomposition du CaCO_3 sous forme gazeuse. Comme par exemple dans la calcite (cf. Eq II- 8) :



A chaque échéance de mesure (28 jours pour les formulations (Réf1, Réf2, FC30 et FC50), et 56 jours pour les formulations à base des additions minérales potentiellement réactives (LA40, CV30 et MK20) les échantillons sont réduits en poudre, de masse d'environ 2 g. Les poudres sont broyées à la main au mortier d'agate au passant à 80 μm , puis homogénéisées.

Dans un premier temps, pour la quantification des phases hydratées, on a utilisé les courbes ATG correspondant à la proportion de perte en eau et en CO_2 des phases hydratées et carbonatées (cf. Eq II- 7, Eq II- 8 et Figure II. 11). La dérivée de la courbe ATG notée DTG (dérivées thermogravimétriques) permet quant à elle d'identifier les différentes phases hydratées et carbonatées présentes dans le système (cf. Figure II. 11).

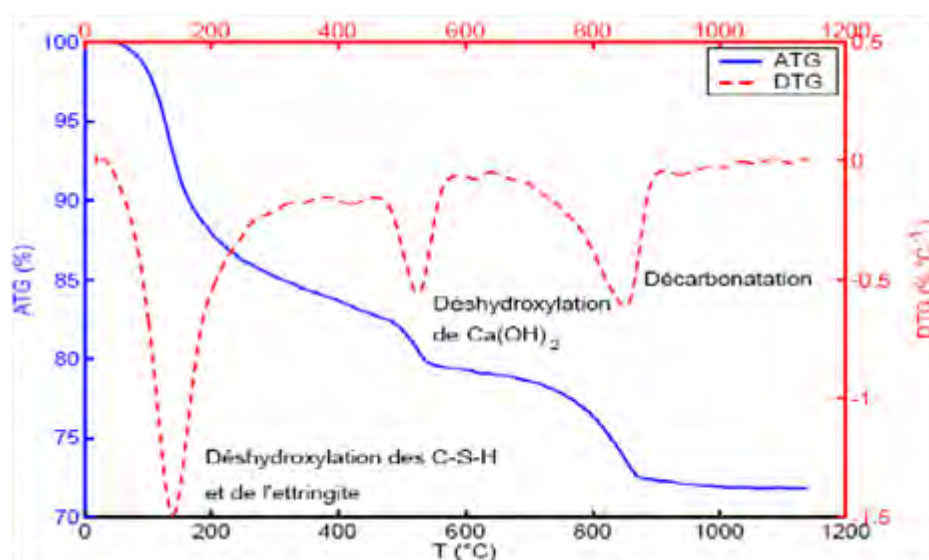


Figure II. 11 : Exemple de courbes ATG et DTG pour une pâte de ciment à base de CEM I [Thiery, 2005].

D'après les observations sur la perte de masse à 450-570°C des courbes de la Figure II. 11, il est possible de calculer la quantité de Portlandite restante, en utilisant l'équation ci-dessous (cf. Eq II- 9) :

$$\text{Quantité de Portlandite restante} = \text{Perte de masse} \times \left(\frac{\text{masse molaire de Portlandite}}{\text{masse molaire d'eau}} \right) \quad \text{Eq II- 9}$$

Dans un second temps, une étape de déconvolution a été réalisée afin de permettre la quantification des phases hydratées telles que les C-S-H, les aluminates de calcium hydratés (C-A-H) ou encore les silico-aluminates de calcium hydratés (C-A-S-H). Selon l'équation Eq II- 10, et la Figure II. 12, la déconvolution obtenue à partir des courbes DTG va permettre la détermination de l'aire correspondant aux décompositions de chaque hydrate cité ci-dessus.

$$\frac{dTG(\%)}{dt} = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{T-a_1}{a_2}\right)^2} \quad \text{Eq II- 10}$$

où :

- $dTG(\%)$ est le dérivé d'une courbe d'ATG,
- a_0 , a_1 et a_2 qui sont respectivement, l'amplitude, le centre et la largeur (>0) du pic à mi-hauteur,
- T est la température.

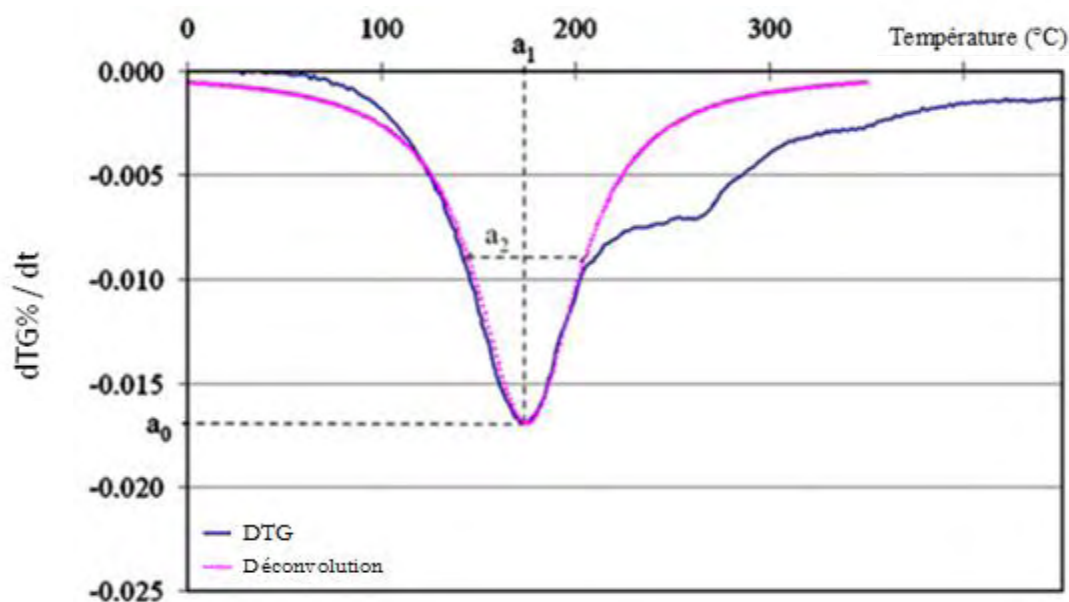


Figure II. 12 : Exemple de méthode de déconvolution pour la quantification approximative de C-S-H, C-A(S)-H et Portlandite obtenus à partir d'une courbe DTG.

A partir de l'analyse thermogravimétrique, nous pouvons quantifier, dans un matériau cimentaire, l'eau d'hydratation, la Portlandite et les carbonates de calcium issus de la carbonatation. Nous accorderons une attention particulière à l'effet de la concentration en Portlandite, un des indicateurs de durabilité généraux sur les cinétiques de carbonatation des bétons.

VI.1.5 Absorption d'eau par capillarité (Indicateur de substitution)

Différents mécanismes président à la pénétration des agents agressifs dans les matériaux cimentaires. Parmi ceux-ci, on trouve la capillarité.

D'une manière générale, l'absorption se mesure après un séchage d'éprouvette de béton jusqu'à masse constante. L'essai consiste à mettre en contact la face du fond de moule d'une éprouvette avec de l'eau [Norme 13369]. Une autre méthode proposée par AFPC-AFREM

« Durabilité des bétons » [AFPC, 1997], consiste à mesurer le taux d'absorption d'eau par succion capillaire à l'intérieur d'une éprouvette de béton.

Nous avons conduit nos essais, conformément au guide AFPC-AFREM [AFPC, 1997]. Les éprouvettes utilisées pour l'essai sont des éprouvettes cylindriques de diamètre 11 cm et de hauteur 5 cm obtenues par sciage d'éprouvettes cylindriques 11x22 cm (cf. Figure II. 13). Le préconditionnement consiste en un séchage à 80°C jusqu'à stabilisation de leur masse (variation de masse inférieure à 0,1% à la température ambiante). Les échantillons sont placés dans un dessiccateur contenant du gel de silice, dans une pièce régulée à $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ et $(50 \pm 5)\%$ d'humidité relative pendant 24 heures pour être ramenées à température ambiante. Afin d'éviter l'évaporation d'eau par la surface latérale, l'étanchéité latérale des éprouvettes est assurée par de la résine pendant la phase de refroidissement. Ensuite, la face sciée des éprouvettes est déposée sur un lit de gravillon saturé d'eau assurant ainsi sa pénétration. Les pesées sont ensuite effectuées à 0, 15mn, 30mn, 1h, 2h, 4h, 8h, et 24h sur trois éprouvettes.



Figure II. 13 : Bac contenant de l'eau et des gravillons pour l'essai d'absorption par capillarité.

Pour chaque échéance de mesure (t), le coefficient d'absorption capillaire est défini par la relation suivante (cf. Eq II- 11) :

$$C_t = \frac{M_t - M_0}{A} \quad \text{Eq II- 11}$$

où :

- C_t est le coefficient d'absorption à l'échéance t (kg/m^2),
- A est la section de l'éprouvette (m^2),
- M_t est la masse à une échéance t (kg),
- M_0 est la masse initiale de l'éprouvette (kg).

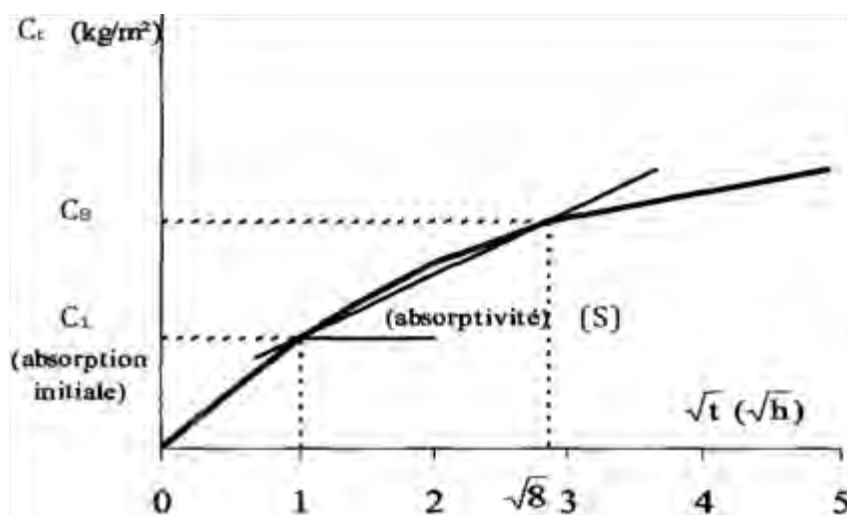


Figure II. 14 : Représentation schématique de la cinétique d'absorption d'eau [Bessa Badreddine, 2004].

La Figure II. 14 illustre la cinétique d'absorption d'eau, en fonction de la racine carrée du temps. On note un comportement général présentant trois phases selon les matériaux :

- à 1h (ou 2h), C_1 (ou C_2) : une première phase où l'on observe une absorption initiale qui se traduit par le remplissage des plus gros pores capillaires. C'est un paramètre essentiel car les plus gros capillaires favorisent la pénétration des fluides gazeux et liquides dans le béton.
- entre 1h (ou 2h) et 4h (ou 8h ou 24h) : une seconde phase où l'on remarque que la pente de la courbe reste constante. ce qui correspond à un remplissage des capillaires plus fins.
- la troisième et dernière phase où l'on constate que la courbe tend vers une asymptote horizontale. Il semblerait que la remontée capillaire atteigne son maximum dans le matériau.

Cette méthode permet de définir la sorptivité (S) (la vitesse d'absorption par remontée capillaire) qui est définie par l'équation suivante [Marty, 1995] (cf. Eq II- 12) :

$$S \times \sqrt{t} = \sqrt{\frac{\sigma \times r \times \cos(\theta)}{2 \times \mu}} \times t \times p_0 \times \rho_{\text{eau}} \quad \text{Eq II- 12}$$

où :

- S : sorptivité ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}^{1/2}$),
- σ : tension de surface solution-air (N/m),

- r : rayon moyen des pores de l'échantillon (m),
- p_0 : la porosité ouverte de l'échantillon \mathcal{E} (%),
- Θ : angle de contact entre le matériau et la solution,
- μ : la viscosité dynamique de la solution (m^2/s),
- ρ_{solution} : la masse volumique de la solution (kg/m^3),
- t : temps (s).

VI.2 Indicateur de durabilité spécifique : la profondeur de carbonatation

Les essais de carbonatation des différents bétons ont été réalisés selon cinq protocoles différents. L'objectif de cette partie de notre travail est d'approfondir notre analyse sur la pertinence des essais accélérés utilisés à l'heure actuelle. Pour toutes ces méthodes, la géométrie des éprouvettes est identique et le front de carbonatation est mesuré par la même méthode. Par contre, le préconditionnement et les conditions d'essai sont différents. Nous présentons donc, dans un premier temps, ce qui est commun aux cinq protocoles avant de détailler chacun d'entre eux.

VI.2.1 Mesure de la profondeur de carbonatation

Les éprouvettes utilisées pour les essais de carbonatation sont des éprouvettes prismatiques $7 \times 7 \times 28$ cm et préconditionnées, après une cure de 28 jours pour les bétons (Réf1, Réf2, FC30 et FC50) et de 56 jours pour les bétons (LA40, CV30 et MK20).

A chaque échéance de mesure (7, 14, 28, 56, 63 et 70 jours dans le cas d'une carbonatation accélérée et 6, 12, 18 et 24 mois dans le cas d'une carbonatation naturelle), la profondeur carbonatée est déterminée après fendage de l'échantillon (constitué par une tranche de 5cm d'épaisseur à chaque échéance) en pulvérisant de la phénolphthaléine (cf. Figure II. 15) qui est incolore sur les zones carbonatées ($\text{pH} \sim 9$) et rose sur les zones saines ($\text{pH} \sim 13$) sur la face interne de la tranche fendue. La profondeur moyenne de carbonatation est mesurée (à l'aide d'un réglet) en faisant la moyenne sur 8 points.

Remarque : Afin de voir la différence de profondeur de carbonatation entre les parties coffrées et non-coffrées, nous avons effectué deux mesures sur la partie non-coffrée et six mesures sur la partie coffrée.

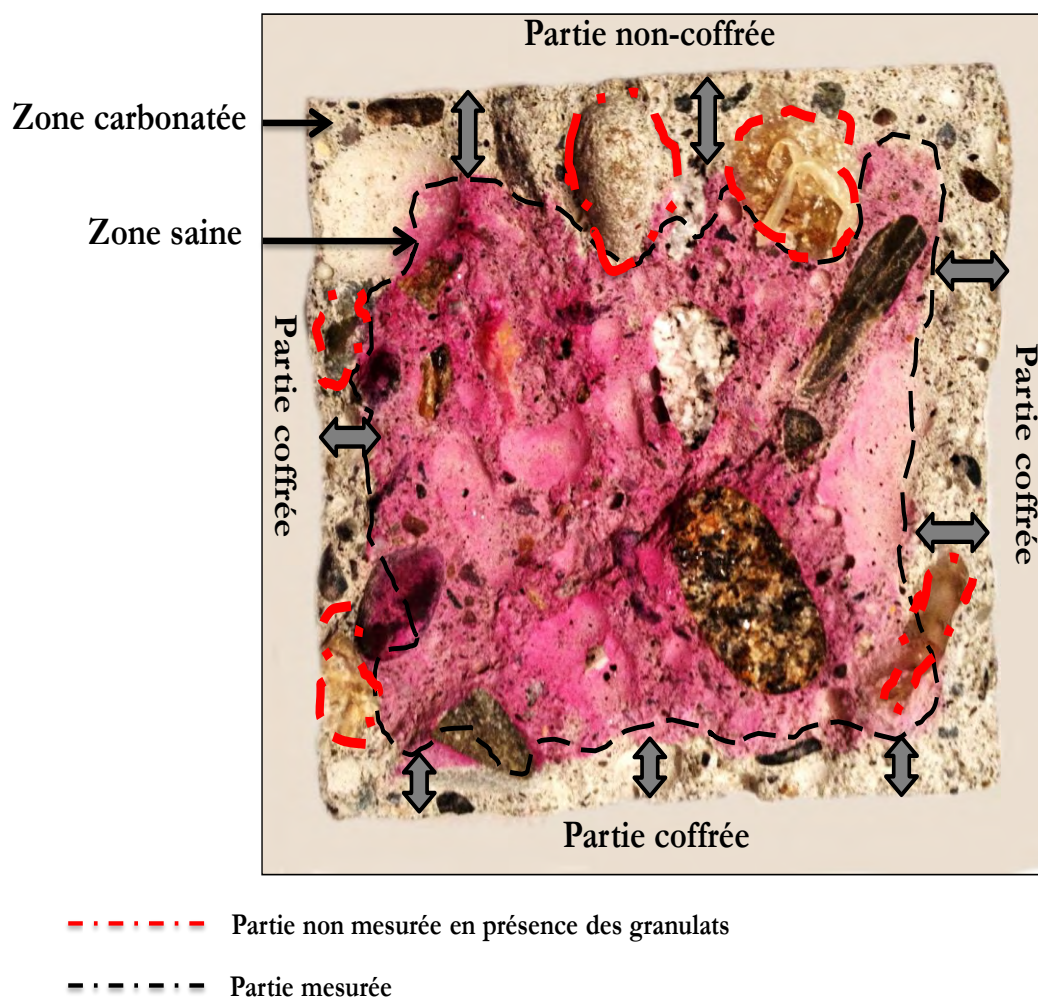


Figure II. 15 : Mesure de la profondeur de carbonatation sur les zones coffrées et non-coffrées (Echantillon de béton FC30 carbonaté naturellement pendant 18 mois en conditions naturelles en laboratoire).

VI.2.2 Les protocoles d'essai de carbonatation accélérée

VI.2.2.1 Protocole AFPC-AFREM [AFPC, 1997]

- **Préconditionnement des échantillons**

Selon le protocole [AFPC, 1997], le préconditionnement consiste à sécher les échantillons par étuvage à 40°C pendant deux jours. Ensuite, on les place pendant un jour dans un dessiccateur où règne une humidité relative de $65 \pm 5 \%$ et une température de $20 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour ramener les échantillons à température ambiante.

- **Mise en enceinte de carbonatation**

Les échantillons sont ensuite introduits dans l'enceinte de carbonatation (cf. Figure II. 16) à une humidité relative de $65 \pm 5 \%$ (contrôlée par une solution saturée de nitrate d'ammonium), une température de $20 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et contenant un mélange gazeux à $50 \pm 5 \%$ de dioxyde de carbone.

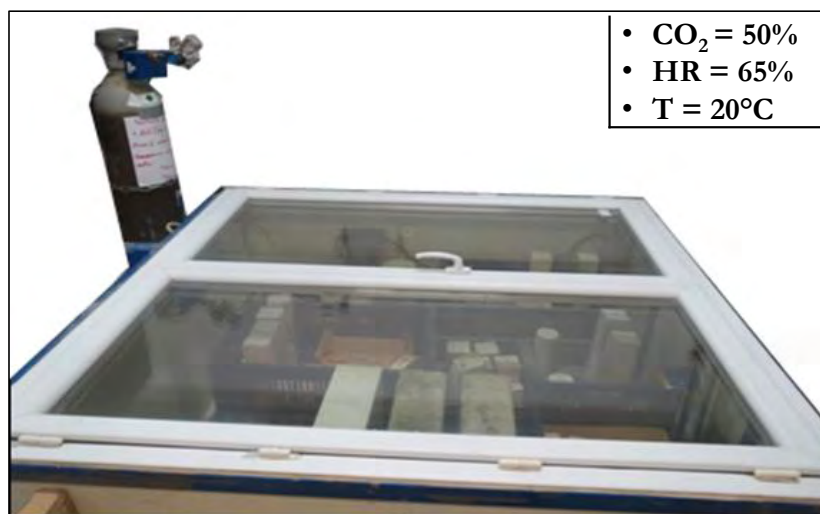


Figure II. 16 : Enceinte de carbonatation accélérée à 50% de CO_2 au LMDC.

VI.2.2.2 Protocole XP P 18-458 [AFNOR, 2008] (Norme française)

- **Préconditionnement des échantillons**

Le protocole XP P 18-458 propose de sécher les échantillons pendant 14 jours à 45°C dans une étuve ventilée. A la sortie de l'étuve, les éprouvettes sont placées dans un dessiccateur pendant un jour pour être ramenées à température ambiante.

- **Mise en enceinte de carbonatation**

L'enceinte de carbonatation accélérée utilisée pour cette méthode est la même enceinte utilisée pour le protocole d'AFPC-AFREM [AFPC, 1997] avec une humidité relative de $65 \pm 5 \%$ et une température de $20 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et contenant un mélange gazeux à $50 \pm 5 \%$ de dioxyde de carbone (cf. Figure II. 16).

VI.2.2.3 Protocole EN 12390-12 [AFNOR, 2011] (Prénorme européenne)

- **Préconditionnement des échantillons**

Contrairement aux deux protocoles précédents, ce protocole ne propose pas un séchage des éprouvettes par étuvage. Cette méthode propose de conserver les échantillons dans des conditions

naturelles de laboratoire avec une humidité relative de $65 \pm 5 \%$ et une température de $20 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 14 jours.

- **Mise en enceinte de carbonatation**

Après l'imperméabilisation de la face arasée, de la face fond de moule et de deux faces latérales opposées (cf. Figure II. 17), les prismes sont placés dans une enceinte de carbonatation ayant une teneur en CO_2 de $(4,0 \pm 0,5) \%$, une température de $(20 \pm 2) \text{ }^{\circ}\text{C}$ et une humidité relative de $(55 \pm 5) \%$ (cf. Figure II. 18).

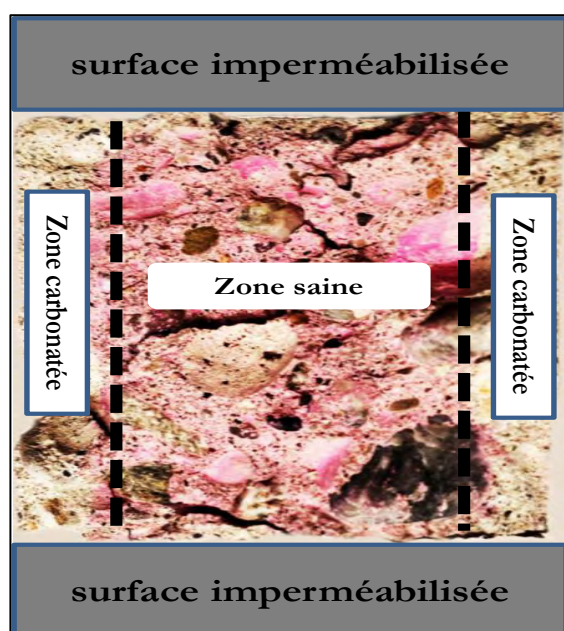


Figure II. 17 : Echantillon de béton CEM I carbonaté en condition de carbonatation accélérée (Prénorme européenne).

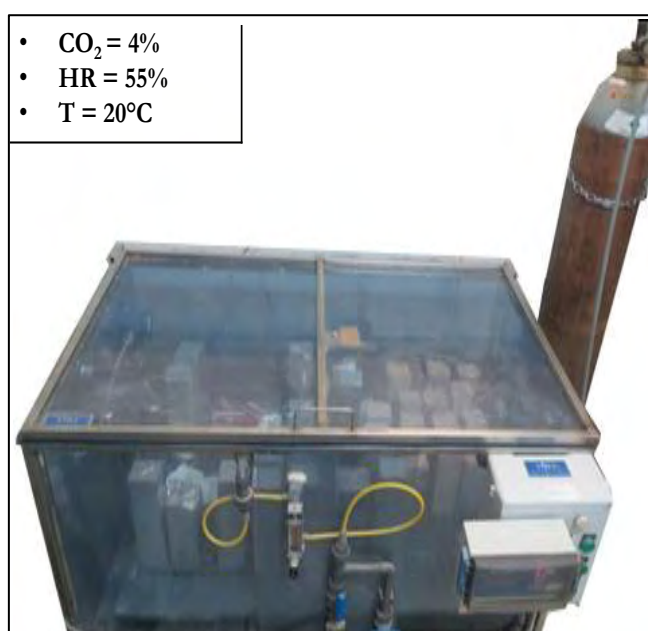


Figure II. 18 : Enceinte de carbonatation accélérée à 4% de CO_2 au LMDC.

Remarque : Les indications de l'équipement d'injection de dioxyde de carbone, de température et d'humidité relative sont surveillées quotidiennement.

VI.2.3 Carbonatation en conditions naturelles

Pour évaluer le processus de carbonatation du béton *in situ*, des essais de carbonatation sont réalisés dans des conditions naturelles. Ces dernières sont conduites pour deux conditions différentes (cf. Tableau II. 10) :

A	en conditions naturelles en laboratoire (ou contrôlées)
B	en conditions naturelles à l'extérieur (non - contrôlées)

Tableau II. 10 : Carbonatation en conditions naturelles

- **Préconditionnement des échantillons**

Le preconditionnement utilisé est celui du protocole EN 12390-12. Les échantillons sont conservés dans des conditions naturelles de laboratoire avec une humidité relative de $55 \pm 5 \%$ et une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 14 jours.

(A) : En ambiance contrôlée de laboratoire

Cette méthode est applicable à la classe d'exposition XC3, car les parties intérieures des bâtiments sont à l'abri de la pluie. Quel que soit ces bâtiments (clos ou non), la corrosion sera alors induite par carbonatation.

Les éprouvettes sont placées dans une atmosphère à 20°C et une humidité relative de $55 \pm 5 \%$ avec un taux de CO_2 correspondant à l'ambiance de la salle (cf. Figure II. 19).



Figure II. 19 : Éprouvettes 7×7×28 cm en cours de carbonatation en conditions naturelles contrôlées en laboratoire.

(B) : En ambiance extérieure

Ce protocole d'essai est retenu pour étudier l'état de dégradation d'un ouvrage réel soumis à des conditions naturelles d'exposition où les conditions climatiques sont non contrôlées. Les classes d'exposition concernant ces parties d'ouvrage peuvent être les classes XC2, XC3 ou les classes

d'exposition XC4. Les échantillons sont stockés sur la toiture du laboratoire à l'air libre où la température et l'humidité relative de l'air sont enregistrées (cf. Figure II. 20).



Figure II. 20 : Éprouvettes 7×7×28 cm en cours de carbonatation en conditions naturelles non - contrôlées à l'extérieur.

VI.2.4 Récapitulatif des essais de carbonatation

Le Tableau II. 11 présente un récapitulatif des essais de carbonatation.

Type d'essai	Mode opératoire	Préconditionnement	CO ₂ (%)	HR (%)	T (°C)
Carbonatation naturelle	Condition intérieure	14 jours en chambre climatique	0,03	55%	20
	Condition extérieure	14 jours en chambre climatique	0,03	A l'air libre 61%≤HR≤93%	A l'air libre 3°C≤0≤25°C
Carbonatation accélérée	AFPC AFREM	2 jours à 40 °C, HR : 65%	50	65	20
	XP P 18-458	14 jours à 45 °C, HR : 65%	50	65	20
	EN 12390-12	14 jours à 20 °C, HR : 55%	4,0	55	20

Tableau II. 11 : Récapitulatif des essais de carbonatation.

VI.3 Etude de la microstructure des matériaux

Afin de mieux comprendre et d'interpréter les modifications minéralogiques et microstructurales induites par la carbonatation des matériaux cimentaires, il convient de caractériser les mécanismes microstructuraux engendrés par la réaction d'hydratation du ciment et par la carbonatation. Dans ce contexte, notre étude s'organise de la façon suivante (cf. Figure II. 21) :

- étude de l'influence des propriétés physiques de transfert sur la carbonatation (a),
- l'impact du préconditionnement des éprouvettes par séchage avant dégradation (b),
- étude de l'hydratation par identification et quantification des hydrates formés (c).

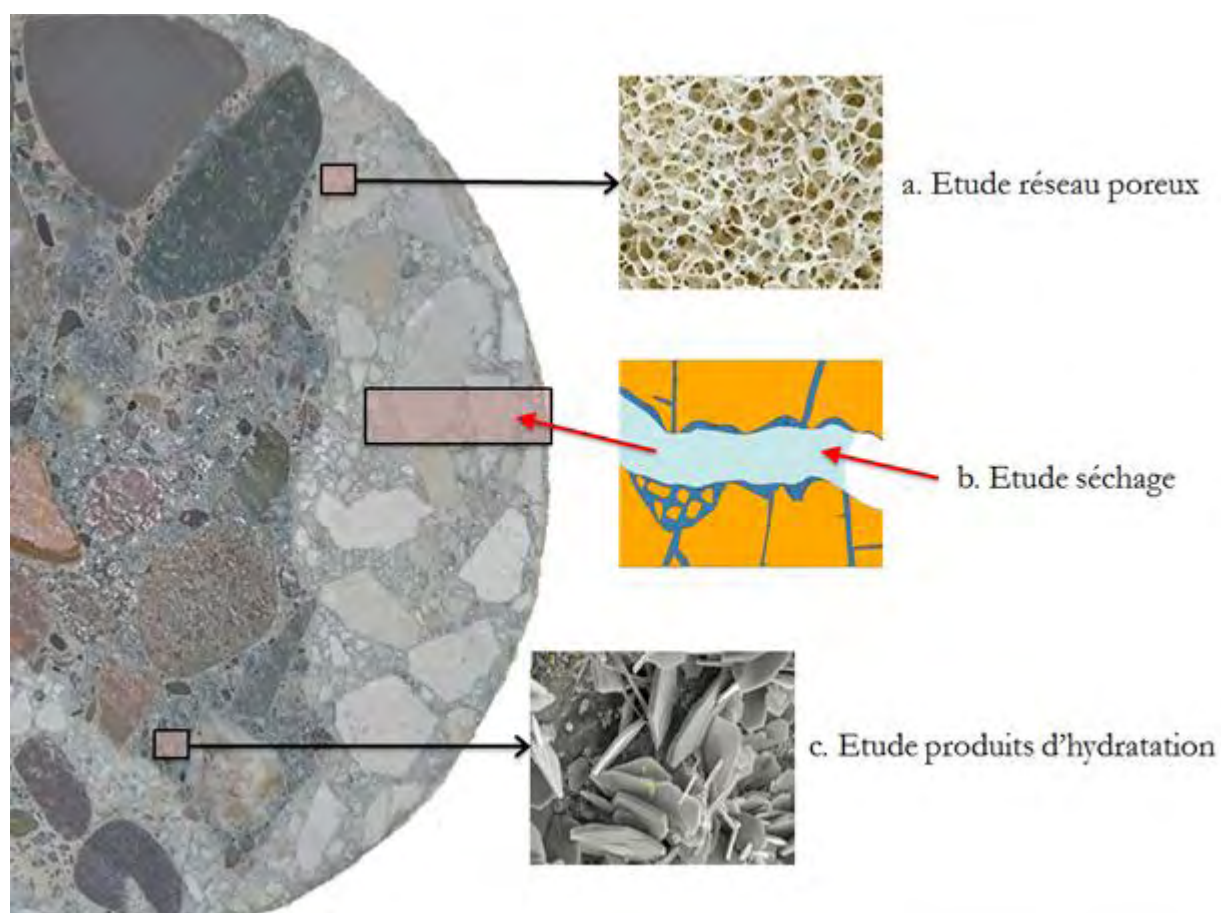


Figure II. 21 : Schématisation de l'étude de la microstructure de matériaux.

L'étude de l'influence des propriétés physiques de transfert sur la carbonatation sera réalisée par la caractérisation du réseau poreux via les indicateurs de durabilité généraux tels que la porosité accessible à l'eau, l'absorption d'eau par capillarité, la perméabilité à l'oxygène et la diffusion des ions chlorure (cf. Figure II. 21-a).

Par la suite, afin de mieux comprendre l'influence du prétraitement des échantillons sur le processus de carbonatation accélérée, nous avons étudié l'influence de ces protocoles

[AFPC-AFREM], [XP P 18-458] et [EN 12390-12] (cf. Figure II. 21-b). Nous avons été amenés à concevoir et à mettre au point un programme expérimental original qui s'appuie sur la comparaison des différents préconditionnements. L'objectif est de mettre en évidence le front de séchage dû aux différents préconditionnements des trois essais accélérés. Pour cela, nous avons choisi quatre de nos formulations : Réf1, LA40, MK20 et FC30. Les éprouvettes prismatiques 7×7×28 cm, après une période de cure humide (28 jours pour Réf1 et FC30 et 56 jours pour LA40 et MK20) et l'imperméabilisation (par la résine époxy) des faces fonds de moule, sont préconditionnées selon les trois protocoles d'essai [AFPC-AFREM], [XP P 18-458] et [EN 12390-12]. Les échantillons sont ensuite soumis à un test d'imbibition (immersion dans des solutions de concentrations en chlorures 30 g/L à 20 ± 2 °C) jusqu'à stabilisation de masse (variation de masse inférieure à 0,1%, durant un minimum de 48 heures). Les échantillons sont pesés quotidiennement (avant la pesée, l'éprouvette est essuyée avec une peau de chamois humide de manière à la débarrasser de son eau superficielle) et ensuite retirés de la solution et fendus longitudinalement après la stabilisation de masse (cf. Figure II. 22). Le front de chlorures est alors déterminé à l'aide d'un révélateur d'AgNO₃ (0,1M) et permet de « révéler » le front de séchage. A chaque échéance d'essai, nous avons pris huit mesures sur un seul échantillon.

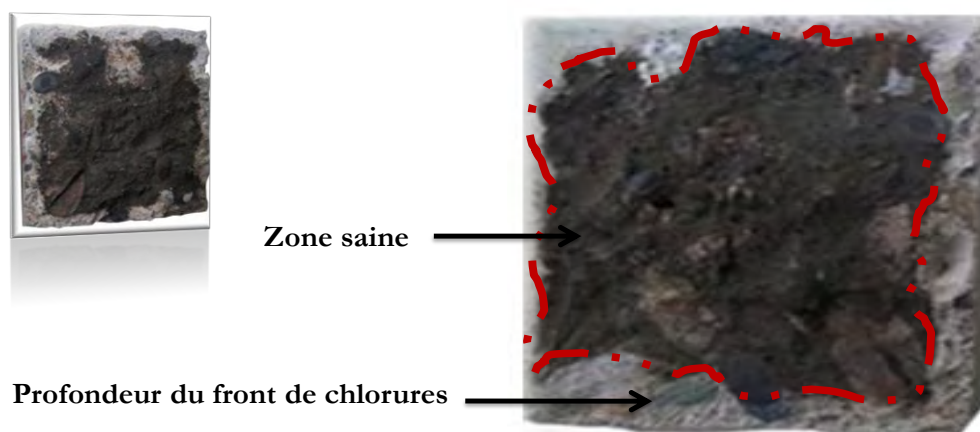


Figure II. 22 : Front de pénétration des chlorures après deux jours de séchage en étuve à 40°C sur un béton de référence (Réf1).

Pour finir, pour l'aspect barrière chimique, nous allons relier les caractéristiques des matrices cimentaires avec le processus de carbonatation. L'étude est divisée en deux parties portant respectivement sur la caractérisation de la microstructure des matrices cimentaires et la quantification des phases hydratées présentes dans ces matrices (cf. Figure II. 21-c).

VII. Caractérisation préliminaire des bétons

Le principal objectif de cette partie est d'examiner le comportement de nos formulations à l'état frais et à l'état durci. L'analyse préliminaire des bétons comporte deux volets :

- dans le premier, nous présenterons les mesures de la masse volumique à l'état frais, de la teneur en air et de l'ouvrabilité,
- dans le deuxième volet, nous analyserons les résistances mécaniques obtenues.

VII.1 Caractérisation à l'état frais

Le Tableau II. 12 présente les valeurs d'affaissement au cône d'Abrams, de masse volumique apparente, de masse volumique théorique et de teneur en air occlus obtenues sur les bétons frais. Les valeurs grisées sont celles correspondant aux bétons de référence, les autres aux bétons confectionnés selon une approche performantielle.

Bétons	Affaissement (cm)	M _v apparente (kg/m ³)	M _v théorique (kg/m ³)	Air occlus (%)	SP (%)
Réf1	17	2404	2386	3,0	0,4
Réf2	17	2397	2406	3,2	0,4
CV30	17	2384	2327	3,0	0,3
LA40	17	2368	2357	3,4	0,3
MK20	14	2352	2318	3,5	0,7
FC30	17	2295	2353	2,7	0,3
FC50	17	2358	2345	3,5	0,3

Tableau II. 12 : Caractéristiques à l'état frais des matériaux d'étude.

Les résultats expérimentaux de la masse volumique obtenus sont semblables à ceux du calcul théorique. A partir de ces résultats, nous pouvons observer que l'incorporation des additions minérales engendre une nette diminution de la masse volumique apparente quelle que soit l'addition minérale considérée. En effet, la masse volumique absolue des additions minérales utilisées est plus faible que celle du ciment utilisé (cf. Tableau II. 2 Tableau II. 3), ce qui engendre une diminution de la masse volumique apparente en substitution du ciment par une addition minérale. C'est la raison pour laquelle les bétons de référence Réf1 et Réf2 (100% de ciment CEM I) possèdent une masse volumique apparente plus élevée.

Pour chaque formulation, la maniabilité ainsi que le rapport eau sur liant (E/L) sont fixés. Le seul paramètre que nous pouvons ajuster, pour obtenir les affaissements visés, est le dosage en superplastifiant. Ce dernier est ajusté pour obtenir un affaissement de classe S4 (entre 160 et 210mm) facilitant ainsi sa mise en place dans le coffrage. Dans le cas du béton MK20, des dosages plus élevés en superplastifiant sont utilisées afin d'obtenir les affaissements visés. Cette consommation plus importante de superplastifiant s'explique par la plus grande proportion d'éléments fins présents dans le métakaolin comme on l'a vu dans le Tableau II. 3.

Concernant les teneurs en air occlus des bétons, les valeurs sont assez élevées (de 2,5 à 3,5%). Toutefois, ces valeurs sont relativement proches. On constate que ces valeurs d'air occlus mesurées sont légèrement supérieures à celles obtenues sur des bétons courants de même gamme (d'environ 2,0 à 2,5%).

Notre objectif à travers la caractérisation préliminaire des bétons est de montrer que les formulations choisies sont conformes aux critères de notre étude (bétons pour un usage en bâtiment). Dans un premier temps, l'un des critères qui qualifie un béton normal est sa masse volumique, qui doit être comprise entre 2200 et 2500 (kg/m³). Dans notre étude, nous pouvons voir que les formulations choisies respectent cette caractéristique. Dans un second temps, nous avons obtenu un affaissement de classe S4 (170 mm en moyenne sauf pour le béton avec métakaolin) qui permet une mise en œuvre adaptée aux besoins des chantiers et travaux courants en bâtiment.

VII.2 Caractérisation à l'état durci : Résistance en compression

La Figure II. 23 présente les mesures de résistance en compression des bétons contenant des additions potentiellement inertes (points représentés par des carrés) à 28 et 56 jours et les mesures de résistance en compression des bétons contenant des additions potentiellement réactives (points représentés par des cercles) à 56 et 90 jours.

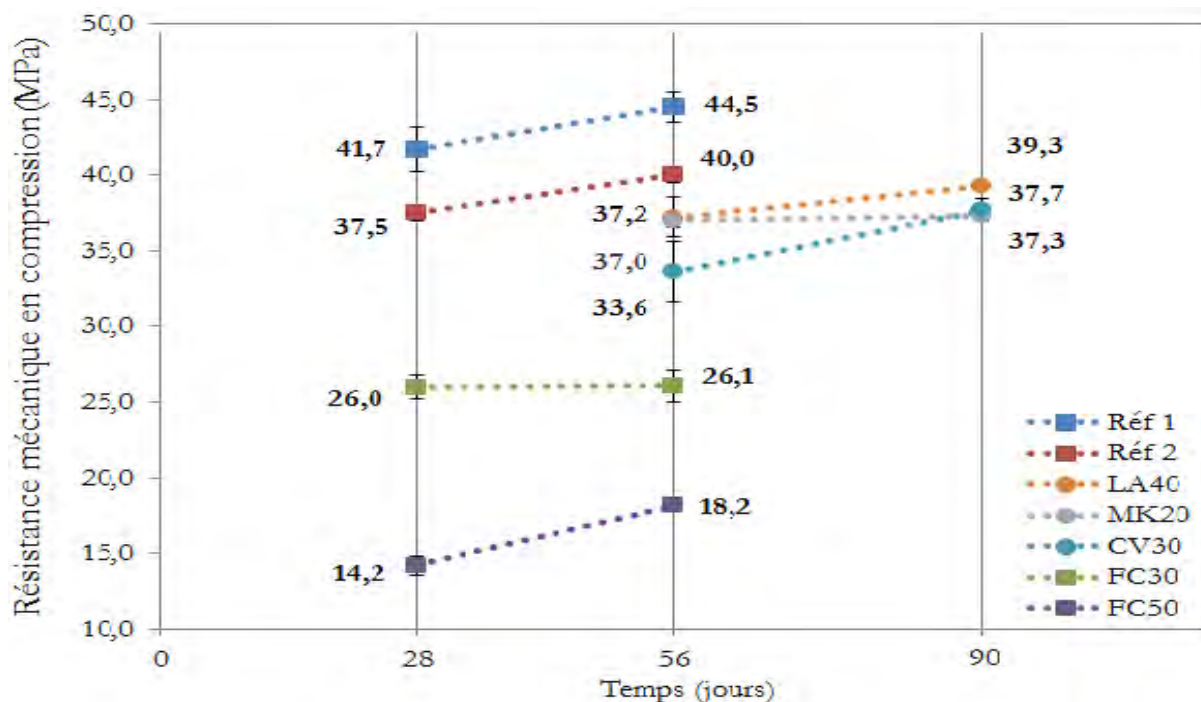


Figure II. 23 : Résistance mécanique des bétons d'étude.

Dans un premier temps, un phénomène de blocage des résistances mécaniques est observé entre 28 jours et 56 jours pour le béton FC30 ainsi qu'entre 56 jours et 90 jours pour les bétons LA40 et MK20. Ce phénomène de blocage peut s'expliquer par un arrêt dans le processus d'hydratation des mélanges. Par la suite, un gain d'environ 2,5 MPa entre 28 jours et 56 jours est observé dans le cas des bétons Réf1 et Réf2. Ce gain en résistance peut être en partie lié à la précipitation de nouveaux hydrates (de type C-S-H). Cependant, si on considère que l'écart type sur les résistances mécaniques est de l'ordre de 1,5 MPa pour des résistances atteignant 40 MPa [Lawrence et al., 2005], il convient de considérer que la poursuite de l'hydratation pour ces bétons est minime. Dans le cas des bétons FC50 et CV30, l'écart type des résistances mécaniques déterminés dans les travaux de [Lawrence et al., 2005] est de l'ordre de 1 MPa. Par conséquent, le gain en résistance mécanique (4 MPa), associée à une poursuite de l'hydratation de ces deux bétons peut être considéré comme significatif (même si l'écart-type à 56 jours exclusivement élevé du béton CV30 à 56 jours conduit à relativiser ce résultat). Au vu de ces résultats, il apparaît que les résistances mécaniques en compression des bétons étudiés présentent peu d'évolution entre 28 jours et 56 jours pour les formulations inertes et entre 56 jours et 90 jours pour les formulations réactives.

D'autre part, la résistance en compression des bétons CV30, LA40, MK20 à 28 jours peut être évaluée avec la relation de Bolomey [Bolomey, 1935] explicitée ci-dessous (cf. Eq II- 13) :

$$f_{c28} = 0,5 \sigma \left(\frac{C + kA}{E + V} - 0,5 \right) \quad \text{Eq II- 13}$$

Avec : f_{c28} est la résistance moyenne du béton à 28 jours en MPa, σ est la classe vraie de ciment, 0,5 un coefficient granulaire, C est la masse de ciment et E , celle de l'eau en kg/m³, k est le coefficient d'activité de l'addition et A , la masse d'additions exprimée en kg et V est le volume d'air en litre par m³ de béton.

Pour valider la relation de Bolomey (cf. Eq II- 13), il est intéressant de comparer la résistance théorique en compression des bétons à 28 jours avec la résistance réelle en compression des bétons à 28 jours (cf. Tableau II. 13).

Type de béton	Réf1	Réf2	FC30	FC50
f_{cm} réelle (MPa)	41,7 ± 0,9	37,5 ± 0,3	26,0 ± 0,8	14,2 ± 0,6
f_{cm} théorique (MPa)	40,5	40,1	28,1	18,9
Ecart (MPa)	1,2	2,9	3,0	5,3

Tableau II. 13 : Résistances mécaniques moyennes en compression mesurées expérimentalement et calculées à partir de la relation Bolomey.

Sur le Tableau II. 13, on représente l'écart de résistance en compression, déterminé par la différence de deux valeurs de R_c (réelle et théorique). Les résistances mesurées sont légèrement inférieures à celles prédites par la formule de Bolomey. Cela s'explique par le fait que cette relation (cf. Eq II- 13) ne prend pas en compte la résistance des granulats, la présence d'adjuvant, la cure ou la température qui ont des effets directs sur la résistance de la matrice. L'écart reste faible de l'ordre de 5 MPa. Toutefois, à l'exception du béton FC50, la cohérence est tout à fait satisfaisante.

Le Tableau II. 14 présente les résultats de résistance à la compression des bétons de l'étude à 28 jours obtenus par la formule de Bolomey. Les valeurs grisées sont celles correspondant aux bétons de référence, les autres aux bétons confectionnés selon une approche performantielle.

Type de béton	Réf1	Réf2	CV30	FC30	FC50	LA40	MK20
f_{cm} théorique (MPa)	40,5	40,1	32,1	28,1	18,9	37,8	39,4

Tableau II. 14 : Résistance à la compression des bétons de l'étude à 28 jours.

A partir de ces résultats, on peut voir qu'à l'exception de bétons FC30 et FC50, les cinq bétons restent dans les mêmes gammes de valeurs de 32,1 à 40,5 MPa. Ceci montre une tendance cohérente entre la résistance en compression des bétons de référence et celle des bétons contenant des additions potentiellement réactives. De plus, les additions potentiellement « réactives » ont une meilleure performance en termes de résistance en compression comparativement aux additions potentiellement « inertes ».

D'un point de vue normatif, le but de la campagne expérimentale est de vérifier que les résistances de toutes les formulations ont atteint au moins les valeurs requises par la norme NF EN 206 pour une classe XC2. Dans ces conditions, une résistance à la compression d'au moins 20 MPa à 28 jours était attendue pour ces bétons. Pour confirmer que chaque formulation appartient à la classe d'exposition XC2, la moyenne de tous les résultats d'essais (f_{cm}), pour une formulation unique sera évaluée avec les deux critères du Tableau II. 15. Les résultats présentés sur le Tableau II. 14 montrent que les résistances à la compression des bétons fabriqués dépassent les valeurs requises, à l'exception du béton FC50 qui est légèrement inférieure aux 20 MPa prévus.

Nombre « n » de résultats d'essai de résistance dans le groupe	Critère 1	Critère 2
	Moyenne de n résultats (f_{cm}) MPa	Chaque résultat individuel d'essai (f_{ci}) MPa
3	$\geq f_{ck} + 4$	$\geq f_{ck} - 4$

Tableau II. 15 : Critère de conformité pour les résultats d'essai de résistance à la compression [NF EN 206].

VIII. Conclusion générale

Dans le cadre de cette campagne expérimentale, l'objectif est de montrer que les bétons confectionnés selon une approche performantielle, présentent des caractéristiques de durabilité et de résistance compatibles à celle d'un béton confectionné à partir d'une approche prescriptive.

Pour cela, dans un premier temps, plusieurs formulations de bétons ont été mises au point, en optimisant leur teneur en liant pour obtenir une résistance à la compression d'au moins 20 MPa à 28 jours et une ouvrabilité S4 (affaissement au cône d'Abrams compris entre 160 et 210 mm).

Par la suite, ces formulations de béton vont être caractérisées par le biais d'indicateurs de durabilité généraux tels que la porosité accessible à l'eau, la perméabilité aux gaz, et le coefficient de diffusion des chlorures, afin d'estimer leur sensibilité et leur pertinence quant à l'évaluation du risque de carbonatation. Dans ce travail, nous avons souhaité étudier des bétons stabilisés du point de vue de l'hydratation. Par conséquent, les essais de durabilité sont réalisés après 28 jours de cure humide pour les bétons contenant 100% de ciment CEM I (Réf1 et Réf2) et ceux possédant des additions potentiellement inertes (FC30 et FC50). Dans le cas des bétons à base des additions potentiellement réactives (CV30, LA40, MK20), les essais de durabilité sont réalisés après 56 jours de cure humide. Les résultats sont présentés et discutés dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Résultats expérimentaux :

Les indicateurs de durabilité généraux

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux, plus particulièrement aux résultats des indicateurs de durabilité généraux. L'objectif est de qualifier les compositions de béton sélectionnées du point de vue de la durabilité selon l'approche absolue basée sur des valeurs seuils d'indicateurs généraux.

Les formulations retenues correspondent à des bétons ordinaires (usage en bâtiment) contenant ou non des additions minérales. Les résultats présentés dans ce chapitre caractérisent à la fois la barrière physique des bétons étudiés au travers des valeurs de porosité accessible à l'eau, d'absorption d'eau par capillarité, de perméabilité à l'oxygène, de diffusion des ions chlorure, et la barrière chimique comme la teneur en Portlandite.

Pour chaque indicateur de durabilité général (porosité à l'eau, perméabilité, diffusion et teneur en Portlandite) et pour l'indicateur complémentaire (absorption capillaire), le comportement de bétons courants est analysé de la façon suivante :

- Discussion de la durabilité de la matrice,
- Qualification du matériau par rapport aux bétons de référence,
- Analyse des indicateurs et comparaison avec les seuils de durabilité.

Dans un premier temps, nous analyserons nos résultats à travers le prisme du concept de performance équivalente qui consiste à montrer que la composition du béton à qualifier (FC30, FC50, LA40 et MK20) se comporte au moins aussi bien qu'une composition de référence (Réf1, Réf2 ou CV30), telle que définie dans l'article 5.2.5.3 de la norme NF EN 206.

Dans un second temps, nous évaluerons la durabilité « **potentielle** » des bétons et nous comparerons les valeurs obtenues à des valeurs seuils [AFGC, 2004, 2006] en proposant des limites de classe de durabilité, allant des durabilités très faibles à des durabilités très élevées.

La présente étude a pour objectif de développer l'utilisation des additions minérales à fort dosage. Par conséquent, nous consacrerons la dernière partie à une évaluation de l'efficacité des bétons à qualifier, en tenant compte à la fois des aspects économiques (prix de revient) et de l'impact environnemental (estimation des émissions de dioxyde de carbone).

II. Les indicateurs de durabilité généraux

Les indicateurs généraux utilisés dans ce chapitre sont des paramètres qui permettent d'évaluer la durabilité des bétons. Comme un béton d'enrobage fournit une barrière physique et une protection chimique (due à son alcalinité) aux armatures, les indicateurs de durabilité généraux sont destinés à évaluer ces barrières. Des essais de porosité accessible à l'eau, d'absorption d'eau par capillarité, de perméabilité aux gaz et de diffusion des ions chlorure caractérisent la barrière physique, tandis que la mesure de la teneur en Portlandite permet de quantifier la barrière chimique.

Dans le but de comprendre et d'interpréter l'existence d'une éventuelle relation entre la structure poreuse des bétons (Chapitre III) et la carbonatation (Chapitre IV), nous avons procédé à une étude permettant la corrélation entre les indicateurs de durabilité généraux et la carbonatation (Chapitre V).

II.1 Barrière physique

II.1.1 Porosité accessible à l'eau

Influence du matériau

Les mesures de porosité accessible à l'eau ont été effectuées selon le protocole AFPC-AFREM [AFPC, 1997 ; NF P 18-459] à 28 jours pour les bétons Réf1, Réf2 et les bétons à base de filler calcaire, et à 56 jours pour les bétons à base d'additions minérales potentiellement réactives (LA40, CV30 et MK20). Les valeurs de porosité accessible à l'eau déterminées pour les bétons étudiés sont représentées sur la Figure III. 1. Les histogrammes noirs correspondent aux bétons de référence et, les gris aux bétons à qualifier avec l'approche performantielle.

Sur l'ensemble des bétons étudiés, nous pouvons observer qu'à l'exception du béton FC50 qui présente une augmentation significative de la porosité à l'eau comparativement aux bétons de référence, tous les bétons restent dans la même gamme de valeurs (de 14,1 à 15,5%) quelle que soit l'addition minérale utilisée. L'observation sur les bétons FC30 et FC50 montre que le dosage optimal en filler calcaire semble s'établir à 30%, seuil au-delà duquel la porosité accessible à l'eau augmente.

Dans le cas des bétons avec laitier (LA40) et avec métakaolin (MK20), nous pouvons observer que les valeurs de porosité accessible à l'eau sont équivalentes (15,2%). Il semble que la substitution partielle de ciment par 40% de laitier ou par 20% de métakaolin, ne modifie pas fondamentalement cette caractéristique du matériau.

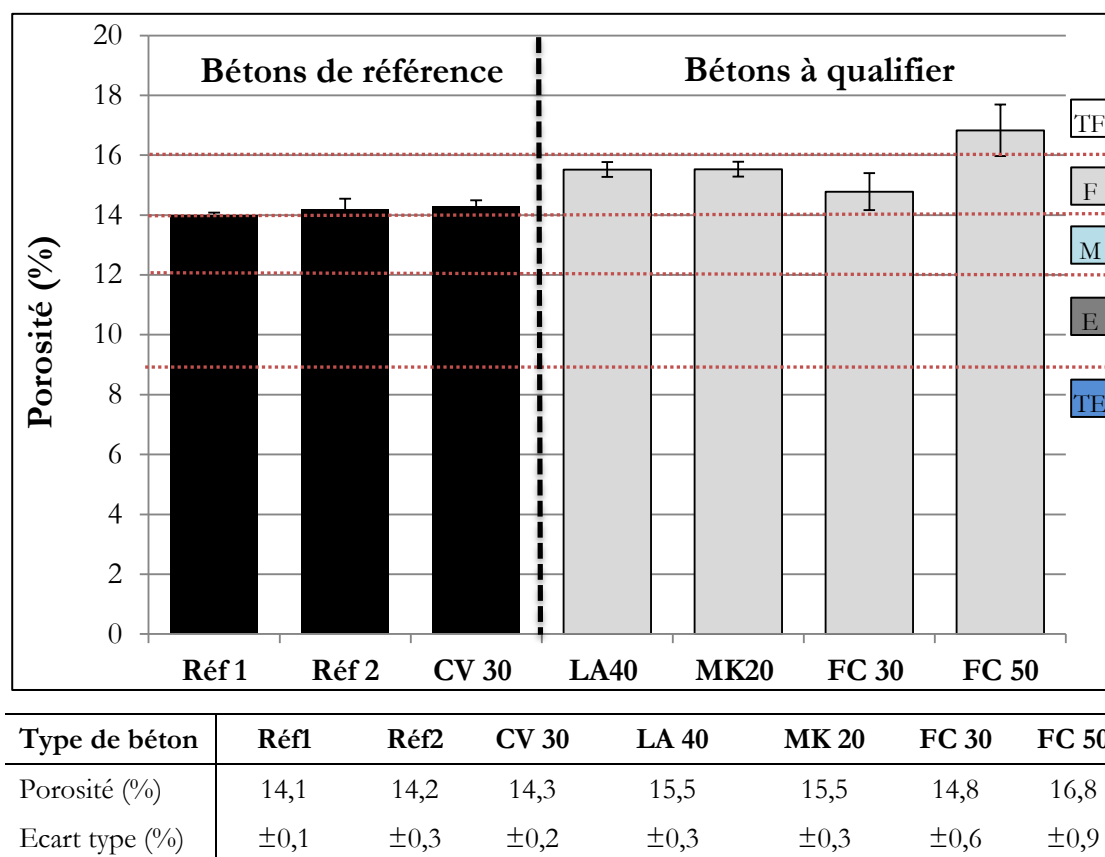


Figure III. 1 : Porosité accessible à l'eau des différents bétons.

TF= Durabilité « potentielle » très faible ; F= Durabilité « potentielle » faible ; M= Durabilité « potentielle » moyenne ; E= Durabilité « potentielle » élevée ; TE= Durabilité « potentielle » très élevée [AFGC, 2004]

Qualification par rapport aux bétons de référence

Les résultats expérimentaux montrent que la porosité des bétons de référence est légèrement plus faible que celle des autres formulations et que tous les bétons ont des porosités accessibles à l'eau assez proches sauf pour le béton FC50.

D'autre part, les bétons de référence (Réf1, Réf2 et CV30) présentent une masse volumique apparente un peu plus élevée que celles des autres bétons (cf. Tableau II. 12), ce qui va dans le même sens que les résultats de porosité accessible à l'eau.

Seuil de durabilité

Si nous nous référons aux classes de durabilité mentionnées dans les guides de la durabilité [AFGC, 2004 ; LCPC, 2009], nous pouvons remarquer, qu'en général, nos bétons formulés sont de durabilité équivalente à celle des bétons témoins et qu'ils ont une classe de durabilité

potentiellement « **faible** » (à l'exception du béton FC50) ce qui correspond à une classe de durabilité destinée aux ouvrages courants de bâtiment (cf. Tableau III. 1).

	TF	F	M	E	TE
Durabilité « potentielle »	très faible	faible	moyenne	élevée	très élevée
Porosité accessible à l'eau (%)	>16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9

Tableau III. 1 : Classes associées aux indicateurs de durabilité selon le guide [AFGC, 2004].

Corrélation entre porosité accessible à l'eau et résistance en compression

Parmi les propriétés physico-chimiques appréhendées dans notre étude, la porosité accessible à l'eau est en général directement liée à la résistance mécanique [Assié, 2004].

Les résultats obtenus sur les bétons étudiés sont représentés sur la Figure III. 2, en fonction de la résistance mécanique des bétons à 56 jours. On considère que la porosité accessible à l'eau des bétons Réf1, Réf2 et les bétons à base de filler calcaire ne varie pas significativement entre 28 et 56 jours. Les points représentés par des losanges et des carrés correspondent respectivement aux valeurs obtenues pour les bétons de référence et les bétons à qualifier.

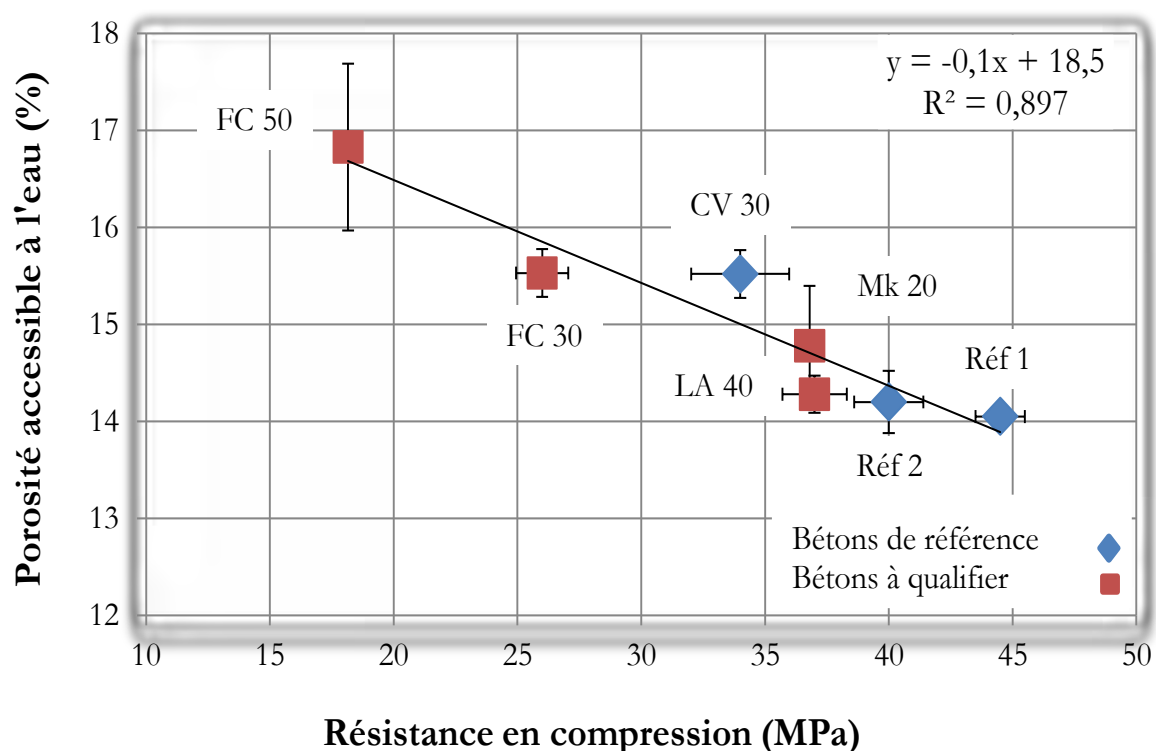


Figure III. 2 : Porosité ouverte des différents bétons testés en fonction de la résistance mécanique.

Les porosités sont bien corrélées linéairement avec les valeurs de la résistance en compression ($R^2 = 0,89$), ce qui confirme la tendance évoquée par les études de Searsale et al. [Searsale et al., 1970], Messad [Messad, 2009] et Boucetta [Boucetta, 2014] (cf. Figure III. 3).

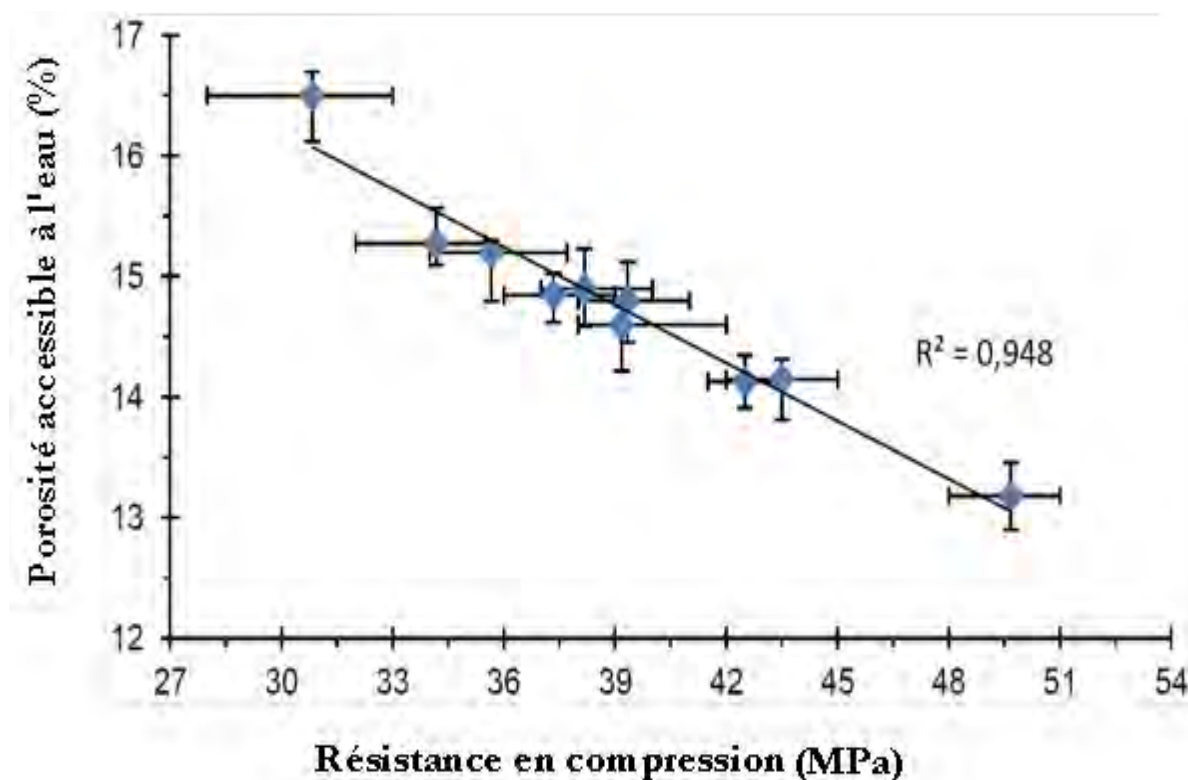


Figure III. 3 : Corrélation entre résistance en compression de bétons et leurs porosités [Boucetta, 2014].

On remarque, par ailleurs, que pour une porosité donnée, les valeurs de résistance en compression sont significativement plus importantes dans le cas des bétons CV30, LA40 et MK20 que celles des bétons FC30 et FC50. Cela s'explique par le fait que le filler calcaire est une addition inerte qui ne peut avoir qu'un effet de remplissage. Par contre, le laitier de haut-fourneau par son caractère hydraulique latent, le métakaolin et la cendre volante par leur potentiel pouzzolanique contribuent à la production d'une quantité supplémentaire de C-S-H [Schwarz et al., 2008] qui segmentent les pores capillaires en réduisant leurs dimensions [Richardson, 1990].

II.1.2 L'absorption d'eau par capillarité (indicateur de substitution)

Le Tableau III. 2 présente les valeurs du coefficient d'absorption à 24 heures Ab_{24h} (kg/m^2) ainsi que les valeurs de sorptivité S ($\text{kg/m}^2/\text{s}^{1/2}$) obtenues à partir des graphes de la Figure III. 4.

	Ab_{24h} (kg/m ²)	Sorptivité (kg/m ² /s ^{1/2})
Réf1	5,18 ± 0,30	1,05 ± 0,08
Réf2	6,30 ± 0,16	1,28 ± 0,04
CV30	5,60 ± 0,20	1,14 ± 0,05
LA40	6,42 ± 0,12	1,31 ± 0,03
MK20	8,04 ± 0,30	1,64 ± 0,08
FC30	6,84 ± 0,12	1,40 ± 0,03
FC50	7,10 ± 0,24	1,45 ± 0,06

Tableau III. 2 : Coefficient d'absorption d'eau et sorptivité des bétons d'étude.

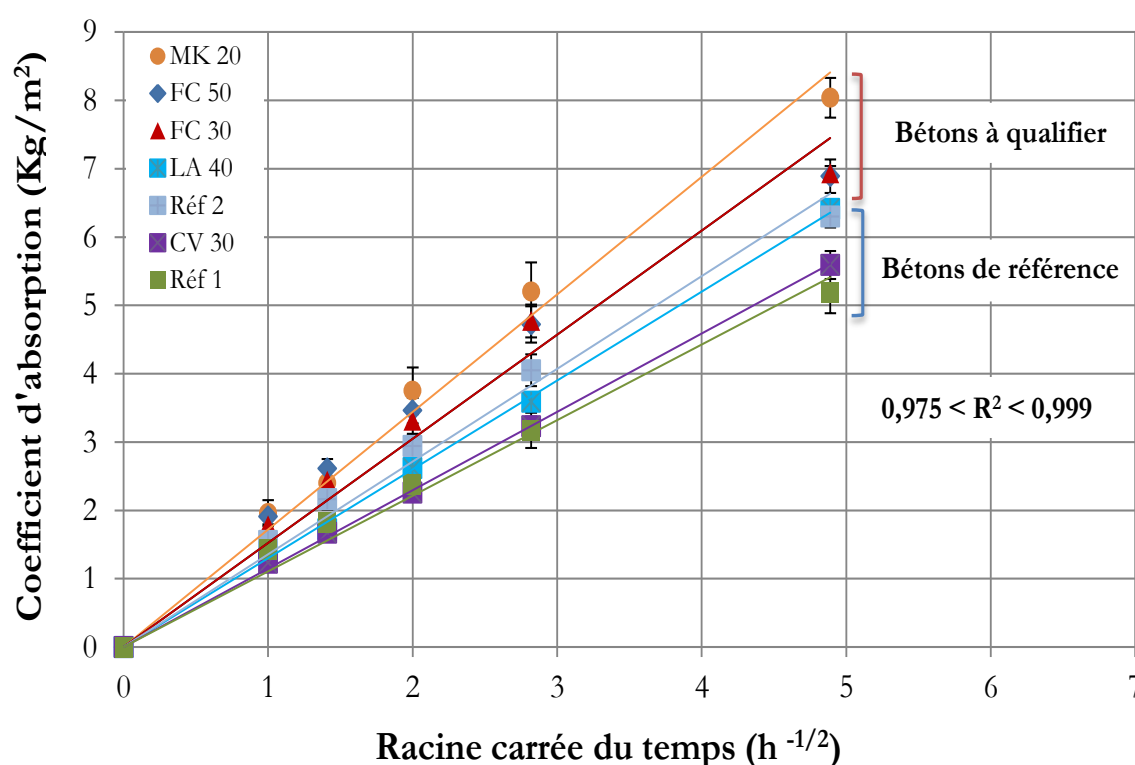


Figure III. 4 : Evolution du coefficient d'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps.

Influence du matériau

Les résultats montrent que les coefficients d'absorption (Ab_{24h}) du béton MK20 et des bétons à base de filler calcaire (FC30 et FC50) sont nettement supérieurs par rapport aux autres formulations. On retrouve le même type de tendance en observant les valeurs de sorptivité, avec une augmentation globale de 25%. Contrairement à notre étude, certains auteurs [Sabir et al, 2001 ; Khatib et Clay, 2004] soulignent l'effet positif de 20% de métakaolin dans un matrice cimentaire puisqu'ils enregistrent un coefficient d'absorption d'eau plus faible en présence de métakaolin par rapport au mélange témoin. Les auteurs rapportent que la nature propre de

métakaolin joue un rôle important sur des caractéristiques des chemins de percolation du matériau car ce type d'addition est un composé pouzzolanique ayant une très bonne réactivité. Ils observent que les bétons incorporant du métakaolin facilite l'absorption capillaire en modifiant la taille des pores et leur connectivité.

Dans le cas des bétons incorporant du filler calcaire, il semble que l'augmentation soit liée au manque d'hydrates formés. En effet, si la présence du filler calcaire modifie la compacité des mélanges cimentaires, c'est essentiellement dû à un effet physique (l'effet filler). De plus, on remarque que, même si on augmente le taux de substitution en filler calcaire, les coefficients d'absorption et les valeurs de sorptivité sont du même ordre de grandeur.

En outre, dans le cas des bétons CV30 et LA40, on n'observe pas d'augmentation importante du coefficient d'absorption d'eau et de la sorptivité. En effet, l'activité pouzzolanique ou hydraulique néoforme des hydrates qui segmentent la porosité capillaire et augmente la discontinuité des chemins de percolation [Khatib et Clay, 2004]. Cela peut mettre en évidence qu'un taux de substitution partielle du ciment par 30% de cendres volantes et par 40% de laitier, ne modifie pas fondamentalement le réseau de pore capillaire. Ces constatations confirment d'ailleurs d'autres recherches comme celles de Thomas et al [Thomas et al, 1990].

On remarque que, de manière générale, les évolutions du coefficient d'absorption d'eau et de la sorptivité sont influencées par les caractéristiques intrinsèques des additions minérales au travers de leurs activités et de leurs structures (nature et morphologie).

Qualification par rapport aux bétons de référence

À partir du Tableau III. 2, on constate que les coefficients d'absorption (Ab_{24h}) des bétons non conformes sont toujours supérieurs (de 10 à 50%) aux valeurs obtenues sur les bétons de référence. Mais, selon l'addition utilisée, l'augmentation est différente. Elle reste raisonnable avec le laitier (LA40), le filler calcaire (FC30 et FC50), tandis qu'elle est plus significative avec le métakaolin (MK20).

Concernant les mélanges témoins, le béton Réf2 a une valeur de coefficient d'absorption capillaire plus élevée que les autres témoins (Réf1 et CV30). Il a été confectionné avec un dosage en liant de 275 kg/m^3 , alors que les autres bétons témoins ont un dosage en liant de l'ordre de 300 kg/m^3 . Il semble que la réduction du dosage en liant et ce malgré la dilution du clinker pour CV30 entraîne globalement une augmentation du coefficient d'absorption capillaire même si le béton Réf2 présente une faible porosité accessible à l'eau. Ces résultats sont confortés par ceux de [Badreddine, 2004].

Corrélation entre absorption d'eau par capillarité et porosité accessible à l'eau

En supposant que tous les échantillons soient dans le même état hydrique, l'absorption capillaire dépend essentiellement de la porosité du béton et de la taille des pores selon la loi de Jurin [Jurin, 1718].

La Figure III. 5 présente l'évolution du coefficient d'absorption par capillarité à 24 heures (Ab_{24h}) en fonction de la porosité accessible à l'eau.

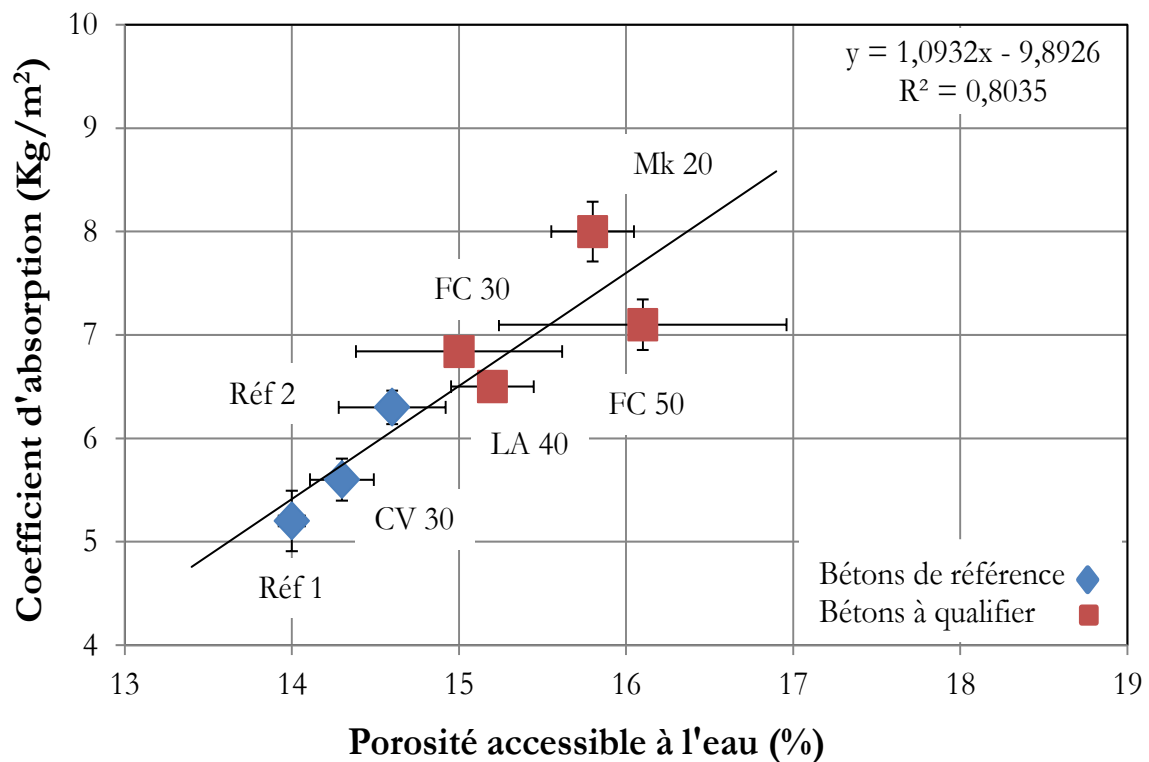


Figure III. 5 : Corrélation entre les porosités et les coefficients d'absorption capillaire des bétons de l'étude.

Cette figure met en évidence une bonne corrélation entre la porosité accessible à l'eau et des coefficients d'absorption par capillarité à 24 heures ($R^2 = 0,80$). Seul le point représentant le béton MK20 semble plus excentré.

Concernant le béton CV30, on observe que les valeurs de la porosité et du coefficient d'absorption par capillarité, restent proches du béton Réf1. Cela peut s'expliquer par le fait que l'incorporation de 30% de cendres volantes en substitution du ciment, conduit à une segmentation des chemins percolants, engendrée par une production supplémentaire d'hydratées issus de la réaction pouzzolanique.

En ce qui concerne les bétons à base de filler calcaire (FC30 et FC50), nous notons en premier lieu que les coefficients d'absorption sont très proches même si le FC50 présente une porosité accessible à l'eau plus élevée que celle du FC30. Il est probable que, pour des quantités de FC supérieures à 30%, la faible quantité de ciment disponible dans ces bétons ne permet pas de conserver la structuration de la matrice cimentaire et de maintenir la complexité du réseau poreux (tortuosité, connectivité).

Dans le cas des bétons avec un fort taux d'addition « réactive » (LA40 et MK20), on observe que les porosités sont voisines. En revanche, la fluctuation de l'absorption capillaire devient significative suivant la nature de l'addition minérale. Cela s'explique par deux raisons :

- le béton LA40 incorporant massivement du laitier (120 kg/m^3) présente un faible coefficient d'absorption. Cette diminution est probablement due à une densification de la matrice cimentaire par les C-S-H produits par les réactions hydrauliques latentes qui tendent à raffiner la porosité capillaire en plus de l'effet physico-chimique de l'addition qui tend à augmenter la tortuosité et l'interconnectivité du réseau poreux et à ralentir, par conséquent, la remontée capillaire.
- Pour les deux bétons, en plus de l'hydratation classique du clinker, la matrice est renforcée par une autre réaction produisant des hydrates (latente ou pouzzolanique). En effet ces réactions conduisent à la formation de plusieurs produits comme les C-S-H, C-A-H, C-A-S-H,... Cette néoformation engendre une diminution de la taille des plus gros pores. En outre, dans les pores de plus faibles diamètres la vitesse de progression du liquide est plus lente (absorption secondaire). Il est possible, moyennant certaines hypothèses, que la part de porosité de plus faible dimension ne soit pas prise en compte par la mesure d'absorption capillaire primaire. Autrement dit, cette mesure ne caractérise pas les plus petits pores (ceux des hydrates), et par conséquent ces derniers ne participent pas à la pénétration de l'eau dans la durée de l'essai.

II.1.3 Perméabilité à l'oxygène

La perméabilité dépend de la taille des espaces poreux dans lesquels s'écoule le fluide, d'une part, et de leur interconnexion, d'autre part. En outre, l'état hydrique du béton joue un rôle primordial car, selon le taux de saturation du matériau cimentaire, différentes tailles de pores sont accessibles à la circulation du gaz [Baroghel Bouny, 1994]. L'évaluation de l'état hydrique du béton est donc un point important à étudier pour ce type de caractérisation. Afin d'évaluer l'influence de

l'état hydrique du béton sur le comportement des couples ciment-addition, les pertes de masse par séchage des échantillons de béton sont consignées dans le Tableau III. 3.

	Perte de masse à 80°C (%)	Perte de masse entre 80°C et 105°C (%)
Réf1	5,38 ± 0,01	0,28 ± 0,02
Réf2	5,42 ± 0,01	0,25 ± 0,01
CV30	5,65 ± 0,02	0,22 ± 0,05
LA40	5,40 ± 0,02	0,34 ± 0,03
MK20	5,44 ± 0,05	0,31 ± 0,02
FC30	5,50 ± 0,01	0,09 ± 0,01
FC50	6,25 ± 0,04	0,00 ± 0,00

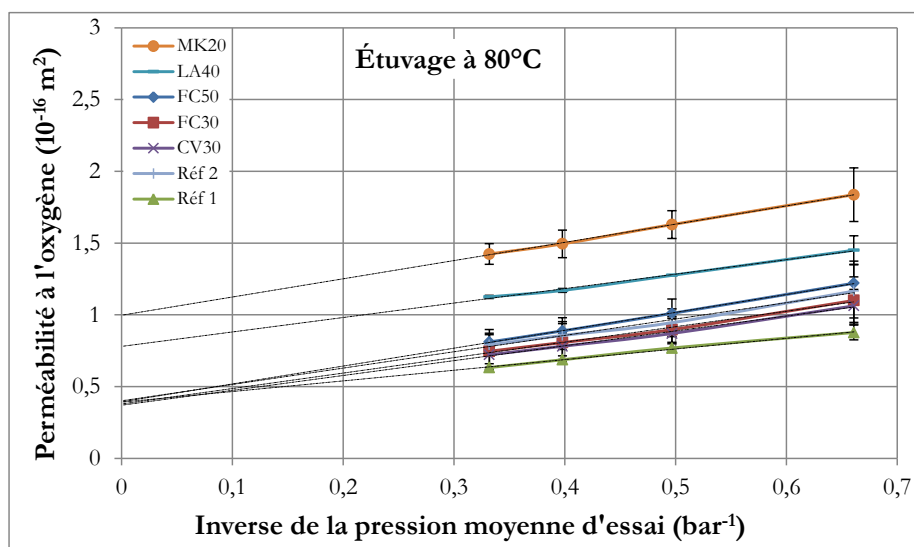
Tableau III. 3 : Pertes de masse des échantillons de béton dues à leur séchage à 80°C et à 105°C.

Dans un premier temps, on observe à partir du Tableau III. 3 que l'augmentation de la température de séchage de 80°C à 105°C, ne fait apparaître que de très faibles différences sur les pertes de masse. L'hypothèse la plus probable est que ces deux températures de séchage conduisent à des profils hydriques comparables. Notons que le séchage peut aussi être lié aux tailles des pores. En effet, le rôle des petits pores dans l'évacuation totale du réseau poreux n'est pas négligeable. Il s'agit des pores situés entre les cristallites de C-S-H denses, en particulier les C-S-H internes. D'autre part, nous constatons que l'augmentation de la température de 80°C à 105°C a des conséquences différentes suivant que nous considérons des bétons avec additions minérales potentiellement réactives ou inertes. En effet, la perte de masse obtenue pour les bétons avec addition calcaire (FC30 et FC50) ne semble pas sensible à ce paramètre de composition. En outre, la substitution de ciment par des additions « réactives » modifie la microstructure des hydrates et en particulier celle des C-S-H. Par conséquent, la densification de la matrice hydratée est favorisée [Richardson, 2007]. Ceci aura pour conséquence une augmentation de la teneur en eau liée chimiquement aux hydrates. Il est probable que la variation de masse en présence de ces types de béton (LA40 et MK20) soit partiellement liée à la présence d'eau combinée chimiquement dans les hydrates (début de décomposition de l'ettringite) [Sereda et al., 1980].

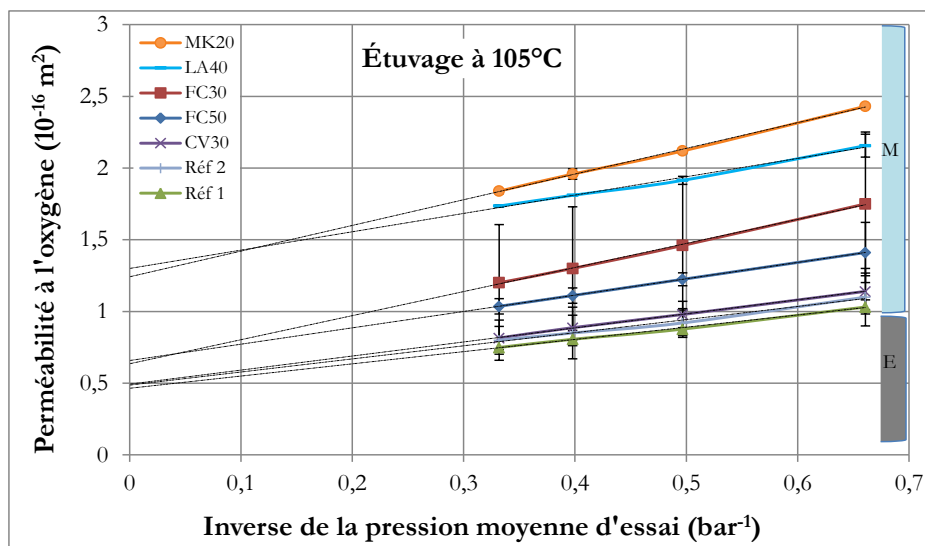
Au vu des observations faites sur le séchage des échantillons, on remarque que la dispersion sur les résultats de perte de masse est assez peu importante pour des bétons provenant d'une même famille (courants de bâtiment), même si elle existe.

Les résultats de la perméabilité apparente (K_{app}) obtenue par application de l'équation II-4 (cf. Chapitre II, § VI.1.2) à partir de la moyenne calculée sur les valeurs de trois échantillons pour chaque formulation, à 28 jours pour les bétons Réf1, Réf2 et les bétons à base de filler calcaire, et

56 jours pour les bétons à base d'additions minérales potentiellement « réactives » (LA40, CV30 et MK20), sont présentés sur la Figure III. 6 en fonction de l'inverse de la pression moyenne d'essai (P_m) à l'état sec (séchage à 80 °C et 105 °C).



Type de béton		Réf1	Réf2	CV30	LA40	MK20	FC30	FC50
K _{app} (10 ⁻¹⁶ m²)	1 Bar	0,87 ± 0,05	0,94 ± 0,40	1,06 ± 0,11	1,45 ± 0,10	1,64 ± 0,28	1,10 ± 0,16	1,22 ± 0,15
	2 Bar	0,76 ± 0,02	0,82 ± 0,33	0,87 ± 0,10	1,27 ± 0,00	1,50 ± 0,21	0,89 ± 0,08	1,01 ± 0,10
	3 Bar	0,68 ± 0,02	0,75 ± 0,30	0,78 ± 0,09	1,17 ± 0,01	1,37 ± 0,18	0,80 ± 0,13	0,88 ± 0,09
	4 Bar	0,62 ± 0,02	0,69 ± 0,28	0,72 ± 0,08	1,12 ± 0,01	1,30 ± 0,16	0,74 ± 0,12	0,81 ± 0,08



Type de béton		Réf1	Réf2	CV30	LA40	MK20	FC30	FC50
K _{app} (10 ⁻¹⁶ m²)	1 Bar	1,04 ± 0,05	1,10 ± 0,20	1,28 ± 0,12	2,10 ± 0,08	2,62 ± 0,13	2,27 ± 0,50	1,41 ± 0,01
	2 Bar	0,90 ± 0,04	0,92 ± 0,10	1,07 ± 0,09	1,83 ± 0,02	2,29 ± 0,11	1,89 ± 0,45	1,19 ± 0,04
	3 Bar	0,83 ± 0,04	0,85 ± 0,18	0,97 ± 0,08	1,72 ± 0,01	2,13 ± 0,10	1,71 ± 0,43	1,07 ± 0,05
	4 Bar	0,77 ± 0,04	0,80 ± 0,14	0,89 ± 0,08	1,65 ± 0,01	2,03 ± 0,14	1,59 ± 0,40	0,99 ± 0,05

Figure III. 6 : Perméabilité à l'oxygène des bétons d'étude (séchage à 80°C et 105°C).

M= Durabilité « potentielle » moyenne ; E= Durabilité « potentielle » élevée [AFGC, 2004].

A partir de la Figure III. 6, on constate que le pré-conditionnement de l'essai ne modifie pas fondamentalement le classement des bétons par rapport à cette propriété de transfert. En effet, la perméabilité à l'oxygène augmente avec le séchage du matériau mais cette augmentation ne semble pas assez importante pour être due à des transformations physico-chimiques ou à de la fissuration thermique. De même, [Abbas, 1998] observe que, pour un même état hydrique obtenu à des températures de séchage différentes (jusqu'à 105°C), la perméabilité d'un béton ne varie pas de manière significative. Par conséquent, un séchage à 105°C a été choisi pour déterminer les résultats de la perméabilité à l'oxygène.

Influence du matériau

La Figure III. 6 met en évidence divers points :

- la perméabilité apparente reste dans des gammes de valeurs équivalentes,
- on constate une légère augmentation de la perméabilité apparente dans le cas des bétons LA40 et MK20, par rapport aux bétons FC30 et FC50,
- la perméabilité ne varie pas de manière significative avec le taux de substitution pour une addition donnée (filler calcaire). Il est à noter que la mesure de béton FC30 est obtenue avec un grand écart type de $\pm 0,5 (10^{-16} \text{ m}^2)$,
- concernant les bétons à base d'additions minérales potentiellement « réactives » (LA40, CV30 et MK20), les valeurs de perméabilité apparente des bétons LA40 et MK20 sont légèrement plus élevées que celle du béton CV30.

Il semblerait, au vu de ces premiers résultats de perméabilité apparente (dépendante de la pression d'essai) que pour les bétons formulés, elle reste dans des gammes de valeurs équivalentes et que le taux d'incorporation et la nature intrinsèque des additions minérales employée, n'influencent pas significativement les résultats.

D'autre part, on observe que l'incorporation de filler calcaire favorise la perméabilité apparente en comparaison des mélanges à base de métakaolin et le laitier. De même, les bétons FC30 et FC50 présentent des perméabilités apparentes proches de celles des bétons témoins. Ceci indique que ces bétons présentent une structure poreuse plus complexe en terme de connectivité et de tortuosité. L'effet physique du filler calcaire permet de maintenir la complexité des liaisons microstructurales dans la matrice cimentaire.

Rappelons que le béton MK20 présente une perméabilité et un coefficient d'absorption par capillarité relativement plus élevés que d'autres formulations. Il est à noter que l'absorption capillaire et la perméabilité sont associées à des mécanismes de transfert très similaires qui décrivent l'écoulement d'un fluide à travers un matériau poreux. Il est probable que le taux d'incorporation ou/et la nature intrinsèque du métakaolin influence défavorablement le système poreux de la matrice cimentaire.

Qualification par rapport aux bétons de référence

L'ensemble des résultats montre que la perméabilité apparente des bétons non-conformes à l'approche prescriptive (FC30, FC50, LA40 et MK20) est toujours supérieure aux valeurs obtenues sur les bétons témoins (Réf1, Réf2 et CV30).

Nous pouvons observer que le béton à plus faible dosage en liant (Réf2) présente un comportement très voisin par rapport aux deux autres bétons de références (Réf1 et CV30).

Seuil de durabilité

Au vu des résultats similaires présentés précédemment, nous ne pouvons pas affirmer que les réseaux poreux soient radicalement différents sur les plans de la tortuosité et de la connectivité. Si l'on se réfère aux classes de durabilité données par le guide de la durabilité [AFGC, 2004], on observe que nos bétons sont de durabilité équivalente à celle des bétons témoins et qu'ils ont une classe de durabilité potentiellement « moyenne » (cf. Tableau III. 4).

	TF	F	M	E	TE
Durabilité « potentielle »	très faible	faible	moyenne	élevée	très élevée
Durabilité potentielle pour K_{app} (10^{-16} m²)	>10	3 à 10	1 à 3	0,1 à 1	<0,1

Tableau III. 4 : Classes associées à l'indicateurs de durabilité « Perméabilité à l'oxygène » selon le guide [AFGC, 2004].

En tenant compte de la dispersion des résultats, nous pouvons considérer que ces bétons sont de performance équivalente vis-à-vis de la perméabilité au gaz.

▪ La perméabilité intrinsèque et le coefficient de Klinkenberg

Après avoir analysé les résultats de perméabilité apparente, on s'intéresse à la perméabilité intrinsèque. En effet, celle-ci caractérise le matériau indépendamment de la pression de mesure et elle peut, à ce titre, être un indicateur plus pertinent que la perméabilité apparente.

Le Tableau III. 5 présente les valeurs de perméabilité intrinsèque et de coefficient de Klinkenberg à l'état sec (étuvage à 105°C) des différents bétons étudiés. Ces données de perméabilité correspondent à l'intersection entre la droite de régression linéaire passant par les quatre points de perméabilité apparente et l'axe des ordonnées ($1/P_m = 0$). Les valeurs grisées sont celles correspondant aux bétons de référence.

	Perméabilité intrinsèque (10^{-16} m^2)	Coefficient de Klinkenberg (bar)
Réf1	0,46 ± 0,04	1,92 ± 0,14
Réf2	0,48 ± 0,15	1,84 ± 0,43
CV30	0,49 ± 0,09	2,38 ± 0,36
LA40	1,30 ± 0,03	0,82 ± 0,02
MK20	1,24 ± 0,12	1,74 ± 0,17
FC30	0,63 ± 0,44	4,02 ± 1,64
FC50	0,65 ± 0,04	1,67 ± 0,10

Tableau III. 5 : Perméabilité intrinsèque et coefficient de Klinkenberg de nos bétons.

A partir du Tableau III. 5, nous identifions deux familles de bétons :

- la première famille est celle composée des trois bétons de références (Réf1, Réf2 et CV30) et des bétons contenant l'addition potentiellement « inerte » (FC30 et FC50), qui présentent les perméabilités intrinsèques les moins élevées,
- la deuxième famille est constituée des bétons contenant les additions potentiellement « réactives » (LA40 et MK20). Ces deux bétons présentent des perméabilités intrinsèques plus élevées que les bétons cités précédemment.

D'une manière générale, la perméabilité d'un matériau est un phénomène de transport piloté par les chemins de percolation mais aussi par la porosité totale. Les additions potentiellement réactives agissent avec deux effets antagonistes sur la microstructure des bétons qui peuvent se compenser selon le taux d'incorporation et selon la nature de l'addition employée.

D'une part, la segmentation des pores et des capillaires, engendrée par les produits hydratés issus de la réaction pouzzolanique et hydraulique latent, vont réduire la perméabilité. D'autre part, la porosité globale augmente et entraîne un développement croissant de la perméabilité. Si le premier effet (la segmentation des chemins percolants) prend le pas sur le second, la perméabilité peut diminuer ; il semble que ce soit le cas pour le béton CV30. Dans les cas des bétons LA40 et MK20, la diminution de la taille des plus gros pores ne compense pas l'augmentation de la perméabilité. Autrement dit, cette tendance pour les bétons LA40 et MK20 peut probablement être

attribuée à une influence différente de l'affinement de la porosité dû à la composition avec des additions minérales sur l'interconnectivité et la tortuosité du réseau poreux.

Le coefficient de Klinkenberg fournit des informations plus approfondies sur la connectivité et la tortuosité du réseau poreux. D'après les résultats présentés dans le Tableau III. 5, il semble, qu'à l'exception du béton FC30 ($\beta=4,02$ avec un écart-type élevé), le coefficient de Klinkenberg des bétons de référence est légèrement plus grand que celui des bétons à qualifier. [Verdier, 2001] constate que le coefficient de Klinkenberg augmente lorsque la taille des pores diminue.

II.1.4 Diffusion des ions chlorure

La diffusion est relative au déplacement d'une espèce chimique à l'échelle moléculaire sous l'effet d'un gradient de concentration. Elle dépend entre autre de la tortuosité, de la connectivité des matériaux poreux et de sa porosité.

Le coefficient de migration apparent des sept bétons de notre étude est évalué à partir d'un essai de migration en régime transitoire sous une différence de potentiel entre les deux faces de l'échantillon après 28 jours pour les bétons Réf1, Réf2 et les bétons à base de filler calcaire, et 56 jours pour les bétons à base d'additions minérales potentiellement « réactives » (LA40, CV30 et MK20). L'essai est réalisé à 20°C selon le mode opératoire NT BUILD 492 (cf. Chapitre II, § VI.1.3). Les résultats expérimentaux du coefficient de migration obtenus pour les différents bétons testés par application de l'équation II-6 (cf. Chapitre II, § VI.1.3), sont représentés sur la Figure III. 7.

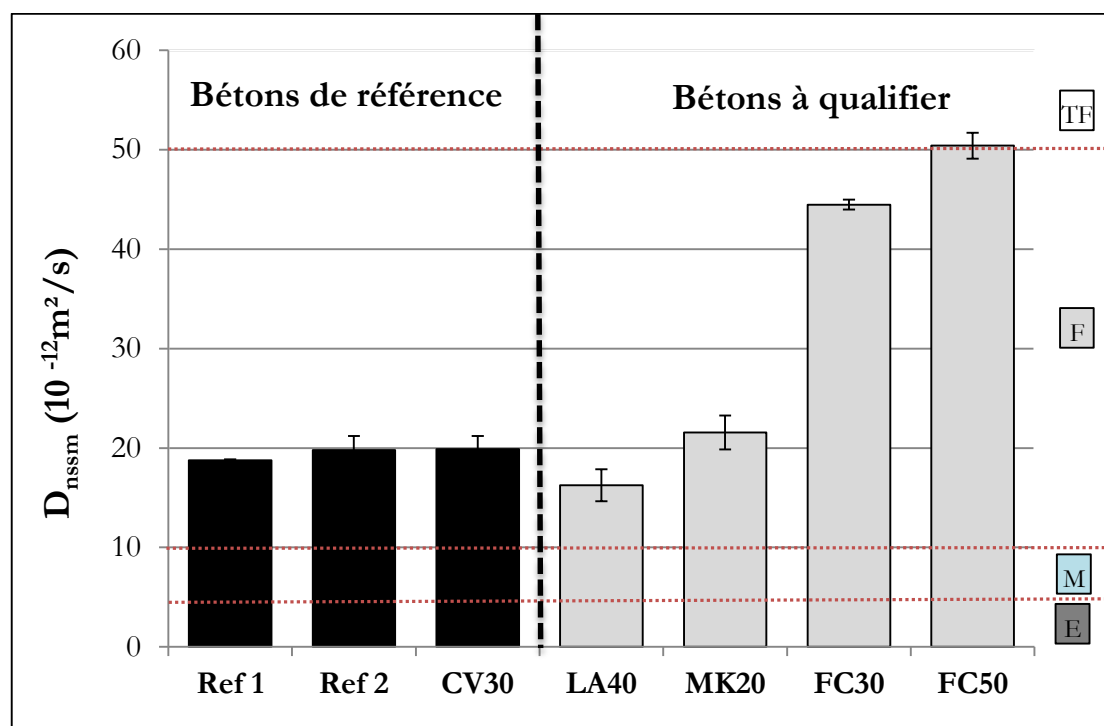


Figure III. 7 : Coefficient de migration apparent non-stationnaire (D_{nssm}) des bétons d'étude.

TF= Durabilité « potentielle » très faible ; F= Durabilité « potentielle » faible ; M= Durabilité « potentielle » moyenne ; E= Durabilité « potentielle » élevée selon [AFGC, 2004]

Influence du matériau

L'ensemble de ces résultats de la Figure III. 7 permet de faire les constatations suivantes :

- A l'exception des bétons avec filler calcaire, FC30 et FC50, pour lesquels on observe une augmentation significative du coefficient de migration, on peut voir que tous les bétons restent dans la même gamme de valeurs (entre 16 et 21 $10^{-12}m^2/s$) quelle que soit l'addition minérale utilisée. On a donc une meilleure performance des additions « actives » vis-à-vis de la migration des ions chlorure comparativement aux additions dites « inertes ».
- Le béton avec 40% de substitution de ciment par du laitier de haut-fourneau, présente le coefficient de migration des chlorures le plus faible.

Afin d'identifier le rôle joué par la porosité, mentionnée dans la loi de Fick (cf. Chapitre II § Eq I- 8), on procède à l'évaluation de ce paramètre en fonction du coefficient de migration des ions chlorure (D_{nssm}).

La Figure III. 8 présente cette évolution. Les points représentés par des losanges et des carrés correspondent respectivement aux valeurs obtenues pour les bétons de référence et les bétons à qualifier et la courbe de tendance est tracée pour les bétons afin d'apprécier une éventuelle corrélation.

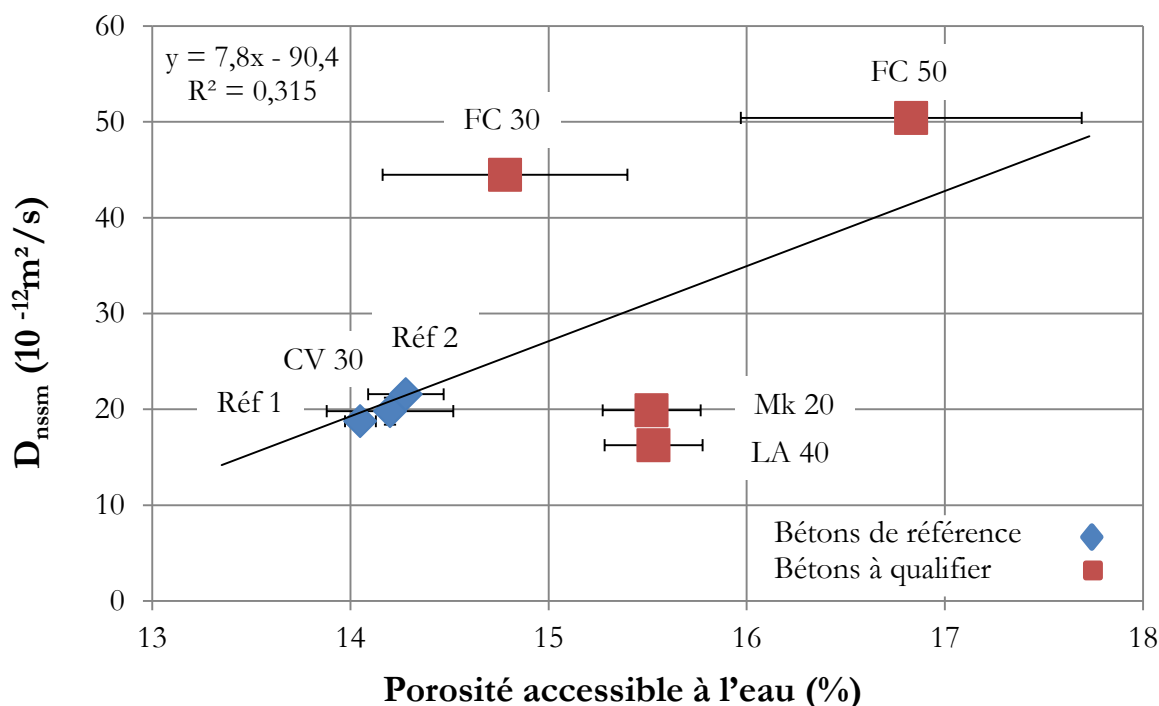


Figure III. 8 : Corrélation entre porosité et coefficient de migration des ions chlorure des bétons de l'étude.

Comme le montre la Figure III. 8, il est difficile de dégager une corrélation directe entre le coefficient de migration des ions chlorure et la porosité accessible à l'eau. D'après les travaux de [Perlot, 2005], on s'aperçoit que le coefficient de migration n'est pas conditionné par la porosité globale, mais plutôt par la répartition de la taille des pores.

En outre, on observe que pour un même coefficient de migration, les bétons à qualifier MK20 et LA40 ont des porosités plus élevées que celles des bétons de référence. Nous constatons, en première approche, que les bétons de référence possèdent des porosités et des coefficients de diffusion des ions chlorure égaux. En revanche, les bétons à qualifier ne suivent pas cette tendance. Les résultats de la littérature mettent en évidence une relation linéaire entre porosité et coefficient de diffusion des ions chlorure des bétons de référence contenant uniquement du CEM I. Cette même observation est faite pour les bétons contenant du CEM II, du CEM III ou du CEM V [Carcassès et al., 2005].

Par conséquent, la diffusivité est dépendante du développement de la microstructure qui est à son tour dépendante des caractéristiques intrinsèques des additions minérales au travers de leur activité. Les bétons à base de laitier de haut-fourneau, de cendres volantes ou de métakaolin présentent une bien meilleure résistance à la pénétration des ions Cl^- .

Les réactions hydrauliques latentes et pouzzolaniques contribuent à l'amélioration de la structure poreuse. Un de leurs effets le plus notable est de réduire la proportion de Portlandite dans les hydrates. Cette réduction de la Portlandite s'accompagne, généralement, d'un affinement des pores et des capillaires. La diffusivité étant essentiellement conditionnée par la tortuosité et la connectivité du réseau poreux, cela entraîne une réduction du coefficient de diffusion [Schwarz *et al.*, 2008 ; Qiang *et al.*, 2009]. Au vu de ces résultats, on voit que le coefficient de migration dépend de la nature de l'addition. Or, les additions minérales modifient la nature et la texture des hydrates formés (cas des additions potentiellement réactives).

Qualification par rapport aux bétons de référence

De ces résultats, nous pouvons conclure que les bétons à base de laitier de haut-fourneau, de cendres volantes et de métakaolin sont au moins équivalents aux témoins en ce qui concerne le coefficient de migration. Concernant les mélanges avec filler (FC30 et FC50), on note que la mesure du coefficient de migration conduit à une valeur supérieure (de l'ordre de trois fois supérieure) à celle d'un béton de référence.

Seuil de durabilité

En se référant aux classes de durabilité données par le guide de la durabilité [AFGC, 2004], on observe que nos bétons, conformes ou pas à l'approche prescriptive, ont une classe de durabilité potentiellement « faible » (cf. Tableau III. 6).

	TF	F	M	E	TE
Durabilité « potentielle »	très faible	faible	moyenne	élevée	très élevée
D_{nssm} ($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	>50	10 à 50	5 à 10	<5	<5

Tableau III. 6 : Classes associées à l'indicateur de durabilité D_{nssm} selon le guide [AFGC, 2004].

II.2 Barrière chimique : La teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est un indicateur chimique important permettant de caractériser la résistance à la carbonatation. Pour mesurer la teneur en Portlandite, on a utilisé l'analyse thermogravimétrique (ATG). Cet essai consiste à déterminer la quantité massique de Portlandite

ramenée à la quantité de ciment à partir de la perte de masse due à la décomposition d'eau chimiquement liée pour une température comprise entre 450 et 570°C (cf. Eq III- 1).



Ainsi, dans le but de valider ces résultats expérimentaux et avoir une idée globale sur la teneur en Portlandite des matériaux, nous l'avons quantifié de façon théorique, à l'aide de la méthode [Brown et al., 1984 ; Buffo-Lacarriere, 2007]. Comme seules les réactions d'hydratation du C₃S et du C₂S produisent de la Portlandite, la quantité molaire de CH produite est déterminée à partir de la composition de Bogue (fournie sur la fiche technique du clinker étudié) et des proportions molaires de chacune de ces deux phases. La quantité de Portlandite est calculée à partir, de l'équation suivante :

$$Q_{\text{CH}} = 1,35 \times \left[\frac{M_{\text{CH}}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} \times P_{\text{C}_3\text{S}} \right] + 0,35 \times \left[\frac{M_{\text{CH}}}{M_{\text{C}_2\text{S}}} \times P_{\text{C}_2\text{S}} \right] \quad \text{Eq III- 2}$$

Où :

- Q_{CH} est la quantité de Portlandite produite par l'hydratation du clinker (en g/g),
- P_i est la fraction massique d'anhydre élémentaire (C₃S, C₂S) dans le ciment,
- M_i est la masse molaire.

Le Tableau III. 7 compare la quantité de Portlandite théorique, calculée à partir de l'équation (cf. Eq III- 2) et l'expérimentale, calculée à partir des résultats d'ATG (cf. Eq II- 7, Eq II- 8 et Figure II. 11), après une cure de 28 jours pour les bétons (Réf1, Réf2, FC30 et FC50) et de 56 jours pour les bétons (LA40, CV30 et MK20).

Bétons	Réf1	Réf2	FC30	FC50	CV30	MK20	LA40
Quantité de CEM I [kg/m ³]	300	275	210	150	210	240	180
Quantité de Portlandite [réelle]* [%]	37,7	33,0	30,9	15,2	17,0	13,0	14,9
Quantité de Portlandite [théorique]* [%]	31,5	28,9	23,0	15,7	23,0	25,2	18,9

*(% massique par rapport au ciment)

Tableau III. 7 : Quantités théorique et réelles de Portlandite dans les bétons d'étude.

Influence du matériau

D'après le Tableau III. 7, les résultats montrent que :

- le béton Réf1 contient naturellement la plus grande quantité de Portlandite,
- la quantité de Portlandite produites dans le cas de béton FC30 est plus élevée que celles mesurées pour les bétons CV30, MK20, LA40,
- le béton MK20, qui comporte initialement 80% de clinker, contient moins de Portlandite que les autres.

On remarque que la teneur en Portlandite des trois bétons contenant des additions potentiellement « réactives » reste dans les mêmes valeurs de (15 à 17 kg/m³). Parmi les additions minérales, on constate que le métakaolin, malgré sa faible quantité, a plus d'influence sur la consommation de Portlandite. Cet écart peut s'expliquer par une activité pouzzolanique très important du métakaolin [Andriolo 1985].

En effet, les cendres volantes ou le métakaolin introduit dans les bétons CV30 et MK20 sont des additions réputées pour leurs activités pouzzolaniques contribuant à diminuer la quantité de Portlandite (CH). Cette réaction favorise ainsi la formation de silicates de calcium hydratés secondaire (C-S-H_{II}) et d'aluminates hydratés (C-A-H et C-A-S-H). De même, la comparaison des bétons CV30 et FC30, comportant le même taux d'addition, renseigne sur l'action des cendres volantes (active) par rapport au filler calcaire (inerte). D'autre part, le béton LA40 consomme la Portlandite formée par hydratation du clinker, pour activer l'hydratation du laitier et former ainsi des produits d'hydratations additionnels plus tardivement [Kumar et al., 1987].

Qualification par rapport aux bétons de référence

On a vu précédemment que les bétons à qualifier présentaient des durabilités potentielles équivalentes aux bétons de référence vis-à-vis des propriétés de transfert. Contrairement aux propriétés physiques, les différentes formulations possèdent des teneurs variables en Ca(OH)₂, critère caractérisant la barrière chimique vis-à-vis de la carbonatation. A partir du moment où l'on remplace une partie du clinker (effet dilution) ou que l'on utilise une addition réactive (hydratation latente ou réaction pouzzolanique), on diminue systématiquement la teneur en Portlandite fragilisant par conséquent cette défense vis-à-vis d'une dégradation par carbonatation.

Seuil de durabilité

La Figure III. 9 permet de comparer les résultats obtenus aux classes du guide de la durabilité [AFGC, 2004]. Cette figure montre que les bétons contenant des additions réactives (CV30, LA40 et MK20) et le béton FC50 ont une classe de durabilité potentiellement « moyenne » vis-à-vis de la

carbonatation. En revanche, les bétons Réf1, Réf2 et FC30 ont une classe de durabilité potentiellement « **très élevée** » vis-à-vis de cette dégradation (cf. Figure III. 9).

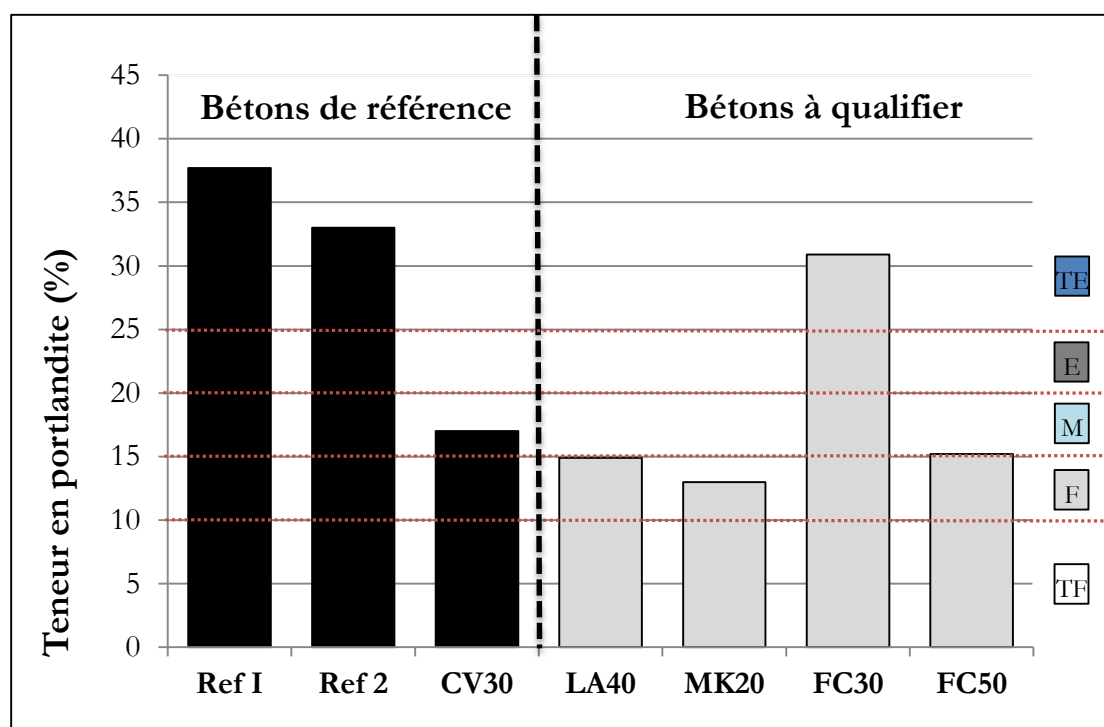


Figure III. 9 : Teneur en Portlandite (% massique par rapport au ciment).

	TF	F ¹	M ²	E	TE ³
Durabilité « potentielle »	très faible	faible	moyenne	élevée	très élevée
Teneur en CH (%massique par rapport au ciment)	<10	10 à 13	13 à 20	20 à 25	≥25

¹ La classe de durabilité du béton MK20,

² La classe de durabilité des bétons CV30, LA40 et FC50,

³ La classe de durabilité des bétons Réf1, Réf2 et FC30.

Tableau III. 8 : Classes de durabilité potentielle vis-à-vis de la carbonatation associées à l'indicateur de durabilité « teneur en Portlandite » selon le guide [AFGC, 2004].

Ainsi, contrairement aux résultats des indicateurs de durabilités généraux, les bétons de référence (Réf1, Réf2 et CV30) ne sont pas dans la même catégorie de durabilité dans le cas de la teneur en Ca(OH)_2 et ne sont donc pas de performance équivalente.

D'autre part, selon le guide de la durabilité [AFGC, 2004], les classes de durabilité de nos bétons vis-à-vis de l'alcali-réaction sont les suivantes ; les bétons contenant des additions réactives et le béton FC50 ont une classe de durabilité potentiellement « **faible** », les bétons Réf1, Réf2 et FC30 ont une classe de durabilité potentiellement « **très faible** ». En effet, la Portlandite est très

sensible aux agressions chimiques à cause de sa forte solubilité. Donc, dans le cas de l'alcali-réaction, une teneur en Portlandite élevée peut s'avérer relativement défavorable.

Cependant il est important de noter que ces travaux de thèse visent à étudier les phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors du processus de carbonatation. Par conséquent, on va s'intéresser à la caractérisation de la teneur initiale en Portlandite pour la quantification des risques de corrosion des armatures induite par la carbonatation.

Selon les résultats obtenus, il faut donc vérifier l'aspect physique que représente le raffinement de la porosité engendré par l'incorporation des additions potentiellement « réactives » et l'aspect chimique qu'est la consommation de Portlandite lors de la réaction pouzzolanique ou hydraulique latent.

III. Synthèse

III.1 Aspect « normatif » : Coefficient d'équivalence k

La norme européenne NF EN 206 permet d'avoir recours à des approches performantielles pour la formulation des bétons. L'analyse du contexte normatif explique la façon de mettre en place ce type d'approche en justifiant notamment l'avantage de cette démarche par rapport à l'approche prescriptive, par le biais des indicateurs de durabilité.

Dans ce contexte, une campagne expérimentale est menée sur des bétons ordinaires (utilisation pour le bâtiment) non-conformes à l'approche prescriptive classique vis-à-vis d'un taux de substitution en additions minérales (filler calcaire, cendre volante, laitier, métakaolin) trop élevé. Plus précisément, le comportement des bétons non-conformement est comparé à celui des bétons de référence.

De manière synthétique, on voit qu'en termes d'indicateurs de durabilité généraux, le béton que l'on souhaite qualifier est au moins aussi durable que des bétons témoins, dits de « **référence** » respectant les prescriptions de la norme NF EN 206. Il semble en effet que le taux d'incorporation des additions minérales autorisé par la norme NF EN 206 ne conduise pas à une discrimination des différentes familles de béton. A contrario, le contexte environnemental actuel pousse les constructeurs à utiliser des matériaux plus « **écologiques** » que le ciment, d'où la nécessité d'une révision de la norme NF EN 206, afin qu'on s'interroge sur l'obligation de résultats.

Pour vérifier cette approche, nous nous intéressons particulièrement dans ce paragraphe de synthèse à la représentativité du coefficient k . Comme il a été évoqué, le coefficient k permet la

prise en compte des additions minérales pour le calcul du liant équivalent (NF EN 206 § 5.2.5.2) et il détermine la quantité d'addition minérale qui participe avec le ciment.

La gamme de bétons (de différents E/L_{eq} et de liants variés) dont on dispose est l'occasion d'une discussion sur la validité du concept de coefficient d'équivalence de performance k . La Figure III. 10 présente les résistances mécaniques en compression des bétons de l'étude en fonction de leur rapport E/L_{eq} . Les points représentés par des losanges et des carrés correspondent respectivement aux valeurs obtenues pour les bétons contenant des additions minérales et les bétons contenant 100% de ciment CEM I.

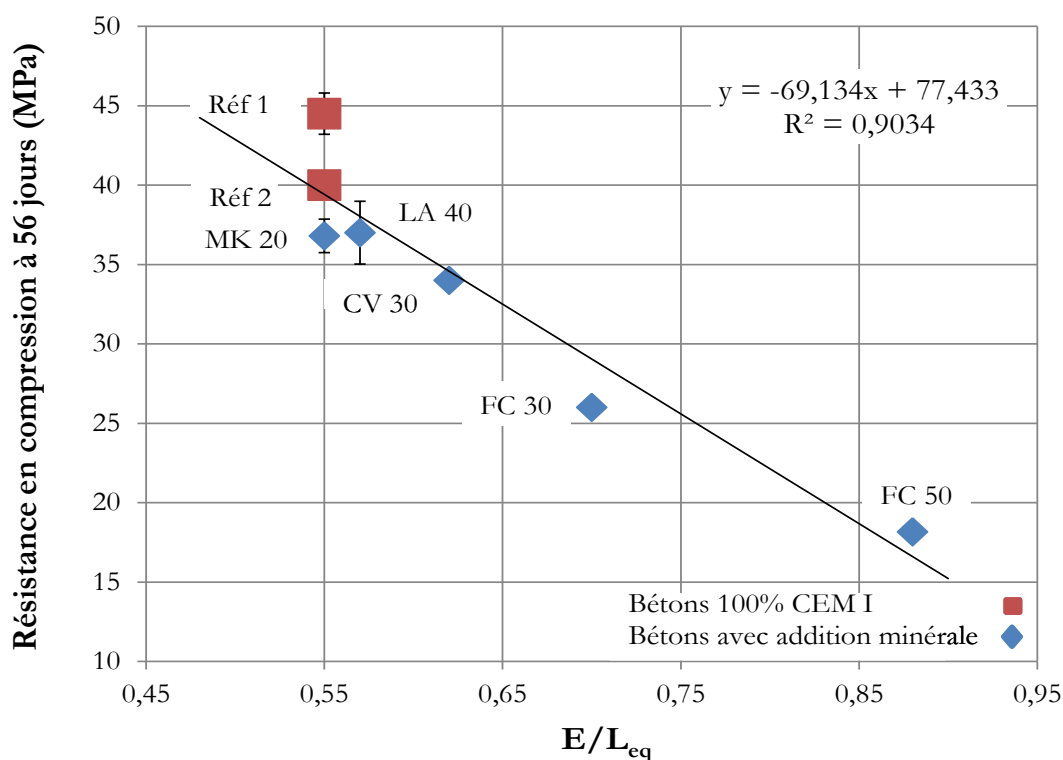


Figure III. 10 : Corrélation entre les rapports E/L_{eq} et les résistances en compression à 56 jours des bétons de l'étude.

La Figure III. 10 met en évidence une étroite corrélation entre la résistance mécanique en compression et le rapport E/L_{eq} . En effet, la méthode de la prise en compte du concept de coefficient k est obtenue en se basant sur le critère de résistance en compression. Les valeurs de résistance en compression obtenues pour les bétons à qualifier, dont les rapports E/L_{eq} sont calculés en prenant un coefficient k égal à 0,25 pour le filler calcaire (FC30 et FC50), à 1,00 pour le métakaolin (MK20), à 0,60 pour les cendres volantes (CV30) et à 0,90 pour le laitier (LA40).

Dans le cadre de l'incorporation des additions minérales dans les matrices cimentaires, l'application d'un facteur k inférieur à 1,00, exprime le fait que pour obtenir la même résistance, la

masse d'addition qui se substitue au ciment doit être supérieure à la masse de ciment qu'elle remplace.

En outre, pour vérifier la présence éventuelle d'une tendance entre un indicateur de durabilité et le rapport E/L_{eq} , nous allons donc corréler le coefficient de diffusion des ions chlorure et le rapport E/L_{eq} (cf. Figure III. 11).

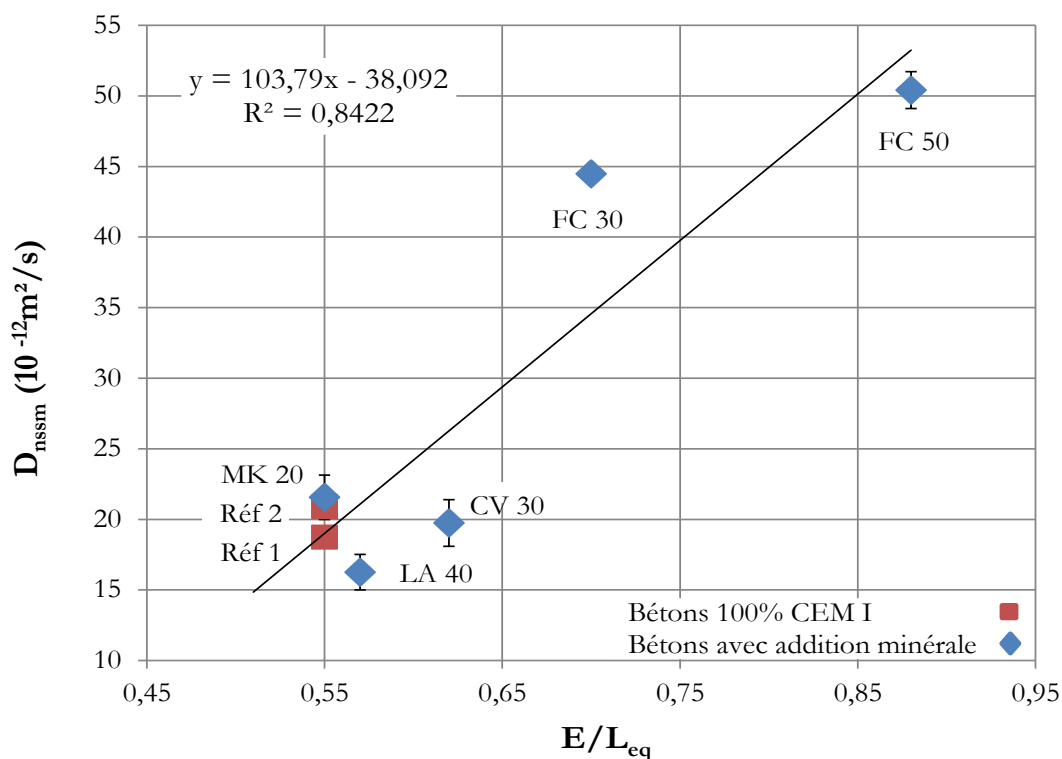


Figure III. 11 : Corrélation entre rapport E/L_{eq} et coefficient de migration des ions chlorure des bétons de l'étude.

De la même manière que pour la Figure III. 10, on observe une corrélation linéaire entre le rapport E/L_{eq} et le coefficient de migration des ions chlorure (cf. Figure III. 11). Il est à noter que l'application du concept de coefficient k permet d'atteindre les résistances mécaniques souhaitées mais elle ne prend pas en compte la propriété de durabilité qu'est par exemple la diffusivité de la matrice.

On remarque par ailleurs que certains des bétons à qualifier (LA40 et CV30) se situent sous la tendance générale. En effet, si l'on prend l'exemple des bétons LA40 et CV30, on s'aperçoit que le coefficient k calculé à partir des mesures des résistances à la compression n'est a priori pas pertinent pour formuler des bétons ayant le même coefficient de diffusion.

Afin de pousser plus loin l'analyse de ces résultats, la Figure III. 12 situe les points correspondant aux bétons aux laitiers pour trois coefficients d'activité : k égal à 0,90 (valeur appliqué dans cette étude), k égal à 1,00 et k égal à 1,20.

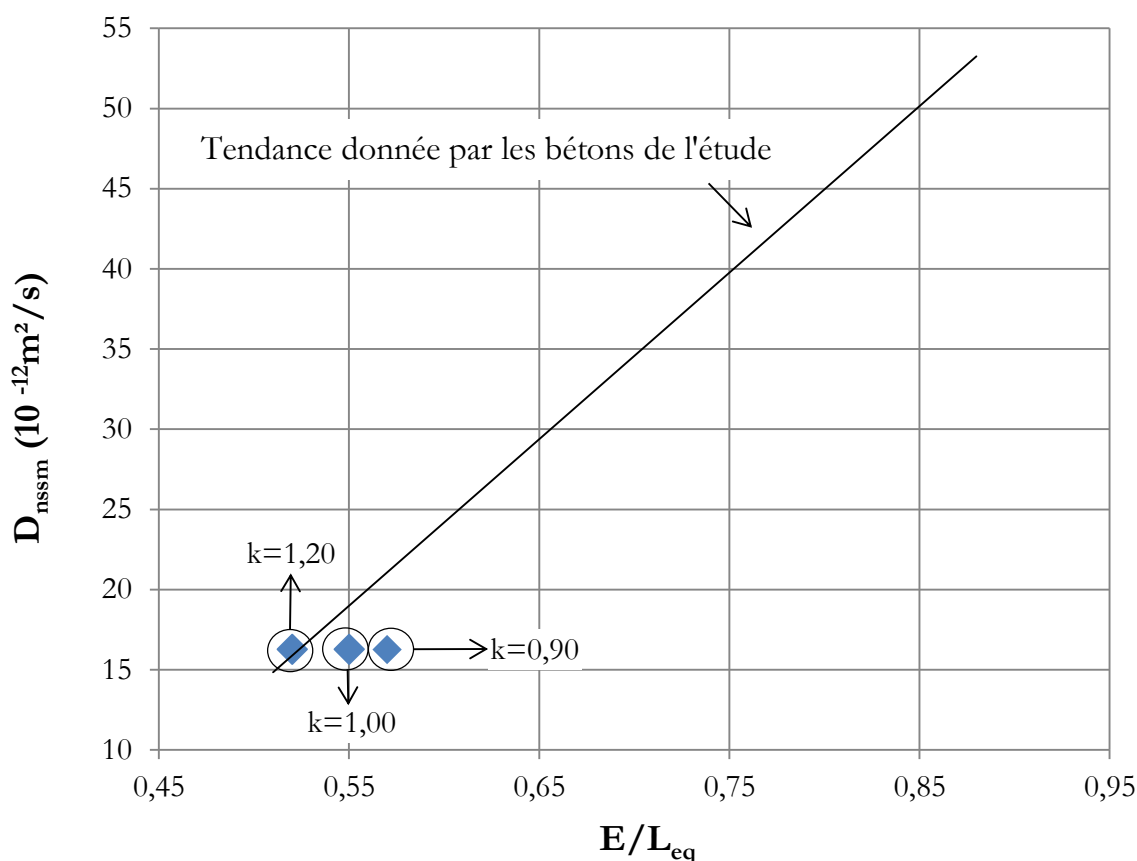


Figure III. 12 : Influence de la valeur du facteur k du laitier sur le coefficient de diffusion des ions chlorure.

A partir de la Figure III. 12, il s'avère que le coefficient k à prendre en compte pour le laitier utilisé dans le cas d'une application à la diffusion des ions chlorure est de 1,20. Ces résultats sur le laitier peuvent expliquer le gain que l'on peut obtenir en remplaçant du CEM I par du laitier de haut fourneau sur le coefficient de migration des ions chlorure.

Au vu de ces résultats, il apparaît que l'utilisation du concept de coefficient k s'applique aux résistances mécaniques mais pas aussi clairement aux indicateurs de durabilité.

III.2 La notion de béton de référence

Afin d'évaluer la sensibilité des indicateurs de durabilité généraux et de vérifier que leurs domaines d'application soient compatibles avec les bétons de référence, nous avons formulé trois bétons de référence. Leurs compositions sont conformes aux prescriptions de la norme NF EN 206 pour les classes d'exposition XC2. Les bétons (Réf1, Réf2) sont formulés avec un

ciment CEM I et pour ne pas avoir un seul type de béton de référence, nous avons également formulé un béton avec 30% de cendre volante (CV30).

Les résultats confirment que le béton avec 30% de cendre volante présente un comportement pratiquement similaire aux bétons Réf1 et Réf2 vis-à-vis des indicateurs généraux à l'exception de la teneur en Portlandite qui ne suit pas cette tendance (consommations de la Portlandite engendrées par la réaction pouzzolanique). Il est possible qu'une substitution partielle du ciment par 30% de cendre volante n'ait pas d'influence importante sur la microstructure des matériaux cimentaires ; l'effet de dilution est compensé par la néoformation d'hydrates générés par la réaction pouzzolanique.

Par ailleurs, les résultats expérimentaux obtenus en utilisant des indicateurs de durabilité généraux, ne montrent pas une variabilité des performances des compositions, à l'exception de la teneur en Portlandite (ces différences semblent principalement dues à l'effet pouzzolanique). Pourtant, la teneur en Portlandite est un indicateur essentiel vis-à-vis de la carbonatation.

Cependant, les indicateurs généraux caractérisant la barrière physique (P_w , Ab_{S4h} , S , k_{app} , D_{nssm}) semblent présenter une meilleure fiabilité et pertinence que la teneur en CH, seul indicateur général caractérisant la barrière chimique. En effet, bien que la barrière physique présente une classe de durabilité identique « **Faible** », « **Moyenne** » pour les bétons de référence et les bétons à qualifier, cette tendance n'est pas comparable pour la barrière chimique. De telles considérations rendent la l'approche performantielle par la méthode absolue, utilisant les seuils, très difficile à appliquer.

En conclusion, tous les résultats présentés dans ce paragraphe sont obtenus à partir d'indicateurs de durabilité généraux. Il est à noter que, pour garantir un bon résultat, il sera peut-être nécessaire de prendre également en compte les résultats des indicateurs spécifiques relatifs aux pathologies de la classe d'environnement étudiée.

III.3 Les valeurs seuils des indicateurs de durabilité

Le guide [AFGC, 2004] met en place une comparaison et un classement de formules de bétons sur la base des indicateurs de durabilité.

Les résultats d'indicateurs de durabilité généraux peuvent s'analyser des deux manières suivantes :

- Les durabilités potentielles des formulations ne sont pas différentes. A l'exception de la barrière chimique, quel que soit le type de béton (avec additions inerte ou réactive), pour chaque indicateur de durabilité, l'ensemble des bétons de l'étude se situe dans la

même classe de durabilité. Par exemple, pour un indicateur donné, nos bétons se classent dans les catégories de durabilité potentielle « **faible** » ou « **moyenne** ».

- l'ensemble des résultats montre que pour évaluer la durabilité potentielle d'un béton donné, plusieurs classes de durabilité peuvent lui être attribué. Par exemple, les bétons qui ont une durabilité potentiellement « **faible** » en termes de porosité accessible à l'eau, peuvent aussi présenter une durabilité « **très élevée** » en termes de teneur en Portlandite (cas de la carbonatation).

Dans le but de mettre en place une approche performantielle par la méthode des seuils selon la norme NF EN 206 et le guide [AFGC, 2004], les indicateurs généraux sont utilisés pour estimer les performances de différents bétons. Nos résultats montrent que les bétons non-conformes à l'approche prescriptive (FC30, LA40, MK20) présentent une classe de durabilité potentiellement plus faible ou équivalente aux bétons respectant cette approche (Réf1, Réf2, CV30). Cela dépend de l'indicateur que l'on étudie. Seul le béton avec 50% de filler calcaire (FC50) présente une durabilité défavorable dans tous les cas de figure.

III.4 Prise en compte de l'impact environnemental et du prix de revient

Jusqu'à présent, les seules considérations normatives vis-à-vis de la formulation des matériaux étaient prises en compte dans nos discussions. Or à l'échelle industrielle, deux aspects sont tout aussi importants à prendre en compte. Il s'agit de :

- l'empreinte écologique du matériau dans son environnement que l'on traitera au travers du calcul d'émission de CO₂,
- l'aspect économique au travers du prix de revient de ces bétons de nouvelle génération.

III.4.1 Estimation des émissions de CO₂

Le ciment est la principale source des impacts environnementaux du matériau béton [Collins, 2010]. Dans ce contexte, la réduction des émissions de gaz à effet de serre et principalement du CO₂ constitue un des objectifs principaux de notre étude. Afin de réduire l'empreinte carbone, il est possible de remplacer une partie du ciment par certaines additions minérales [Cassagnabère, 2007 ; Younsi, 2011].

Le Tableau III. 9 présente un estimatif des émissions de CO₂, et du coût carbone de la livraison entre l'usine de fabrication des constituants de base et un chantier sur le territoire français. Ces chiffres sont issus de données disponibles dans la littérature concernant les matériaux cimentaires.

Constituants des bétons	Émissions dues à la phase de Production [kgCO ₂ /tonne]	Transport par camion [gCO ₂ /tonne.km]
CEM I 52,5 R	914*	[entre 79 et 500] **** (fret > 20 tonnes) (fret < 10 tonnes)
Métakaolin	96*	
Laitier de haut-fourneau	143**	
Cendres volantes	27**	
Filler calcaire	10***	
Granulats	10**	

* d'après les données de : [San Nicolas, 2011]

** d'après les données de : [Younsi, 2011]

*** d'après les données du producteur [Carmeuse, 2015]

**** d'après les données de : [RAC-F, 2007 ; Morcheoine, 2006 ; Anon, 2009]

Tableau III. 9 : Quantités de CO₂ dégagé pour les matériaux de base de l'étude.

Les émissions de CO₂ engendrées pendant la phase de production du ciment CEM I 52,5R proviennent pour environ 30% des combustibles brûlés pour la cuisson et environ 70% de la décarbonatation du calcaire qui intervient lors de la transformation des matières premières du clinker en ses phases constitutives [Ollivier et Vichot, 2008].

Les émissions de CO₂ engendrées pendant la phase de production des cendres volantes proviennent de la récupération, du broyage, du séchage et du transport de la centrale thermique vers le site de traitement [Flower et Sanjayan, 2007].

Les émissions de CO₂ engendrées pendant la phase de production du laitier de haut-fourneau proviennent pour environ 45% du broyage, environ 35% du séchage et environ 20% du transport de l'aciérie vers le site de traitement [Heidrich et al., 2005].

Les émissions de CO₂ engendrées pendant la phase de production du métakaolin proviennent de la calcination de la kaolinite (entre 600 et 800°C) [San Nicolas, 2011].

Les émissions dues à la phase de production des granulats et des fillers calcaires proviennent de l'extraction et du broyage.

A partir des données du Tableau III. 9, il est donc possible de calculer des émissions de CO₂ des bétons d'étude (cf. Tableau III. 10). Les coûts de CO₂ engendrés pendant la production d'un constituant donné, sont obtenus en multipliant le dosage de constituant par les émissions dues à sa phase de production.

Paramètres de formulation [kg/m ³]							
Désignation	Réf1	Réf2	CV30	LA40	MK20	FC30	FC50
Ciment CEM I 52,5 R	300	275	210	180	240	210	150
Laitier de haut fourneau	0	0	0	120	60	0	0
Cendres volantes	0	0	90	0	0	0	0
Métakaolin	0	0	0	0	0	0	0
Filler calcaire	0	0	0	0	0	90	150
Granulats	1900	1959	1900	1900	1900	1900	1900
Coût CO₂ [kgCO₂/m³ Béton]*	293	271	214	201	244	212	158

* Les coûts CO₂ sont :

- relatifs aux constituants solides des bétons ; les émissions dues aux adjuvants sont négligées,
- dues aux transports des constituants de base ; le transport des additions minérales, entrant dans les compositions des ciments ne sont pas considérées.

Tableau III. 10 : Estimations des coûts CO₂ des bétons d'étude.

A partir de ce tableau, les émissions de CO₂ des bétons à qualifier sont comparées à celle des bétons de référence incorporant uniquement du ciment Portland. La Figure III. 13 présente la réduction des émissions de CO₂ calculées par rapport aux émissions du béton Réf1.

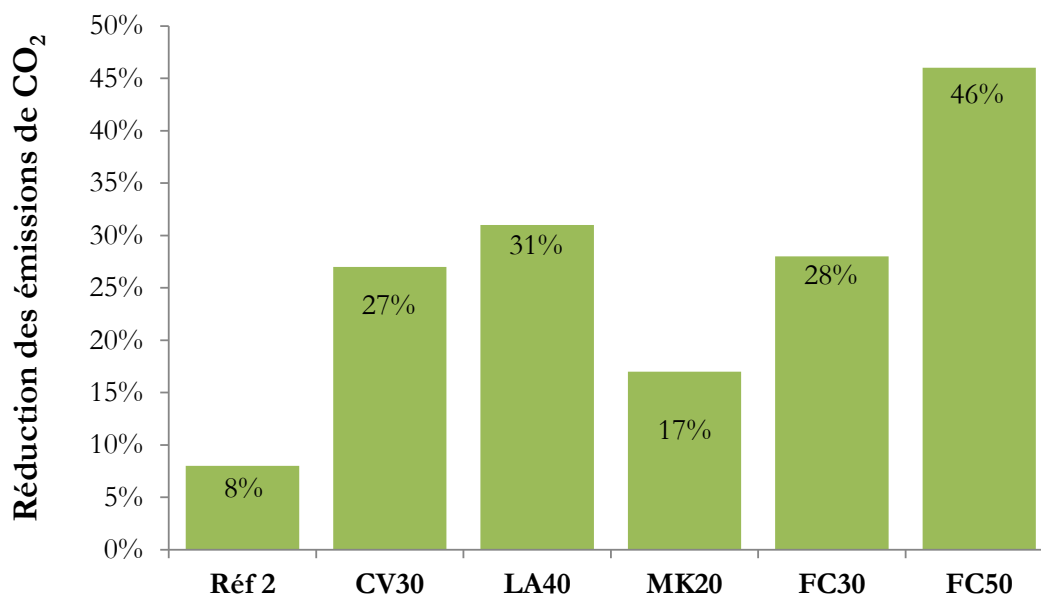


Figure III. 13 : Réductions des émissions de CO₂ calculées par rapport aux émissions du béton de référence (Réf1).

La Figure III. 13 met en évidence que, pour chaque addition minérale incorporée, la réduction des émissions est d'autant plus significative que le taux de substitution du ciment Portland est plus élevé. Actuellement, en France, l'industrie cimentière ne produit que 20% de

ciment composé avec addition minérale. Le ciment uniquement composé de clinker représente encore plus de 80% des 20 millions de tonnes de ciment produite en 2012 [Infociments, 2013]. Cette étude a permis d'apprécier l'aspect environnemental au travers de l'empreinte carbone en démontrant que les substitutions effectuées s'avèrent être bénéfiques vis-à-vis de la réduction des émissions de CO₂ tout en préservant un niveau de durabilité équivalent.

III.4.2 Le prix de revient

Après les considérations environnementales, la seconde source de préoccupation des industriels se situe au niveau économique car une énergie plus chère augmente les coûts de production. Pour cela, l'utilisation des additions minérales (généralement des sous-produits moins chers à l'achat que le ciment) dans les formulations de bétons en remplacement partiel du ciment est une pratique courante. Par de nombreux aspects, économiques comme écologiques, l'emploi des additions minérales constitue donc l'un des points clefs de la formulation d'un béton de nouvelle génération.

Dans cette partie, nous effectuons une étude économique sur le prix de revient d'un mètre cube de béton. La Figure III. 14 montre le coût des bétons d'étude calculé par rapport au coût du béton de Réf1. Ces prix proviennent directement des fournisseurs (Tableau III. 11).

	CEM I	Laitier	Métakaolin	Cendre volante	Filler calcaire
Prix par tonne (en euros)	150	70	95	33	27

Tableau III. 11 : Prix du ciment et des additions minérales à la tonne.

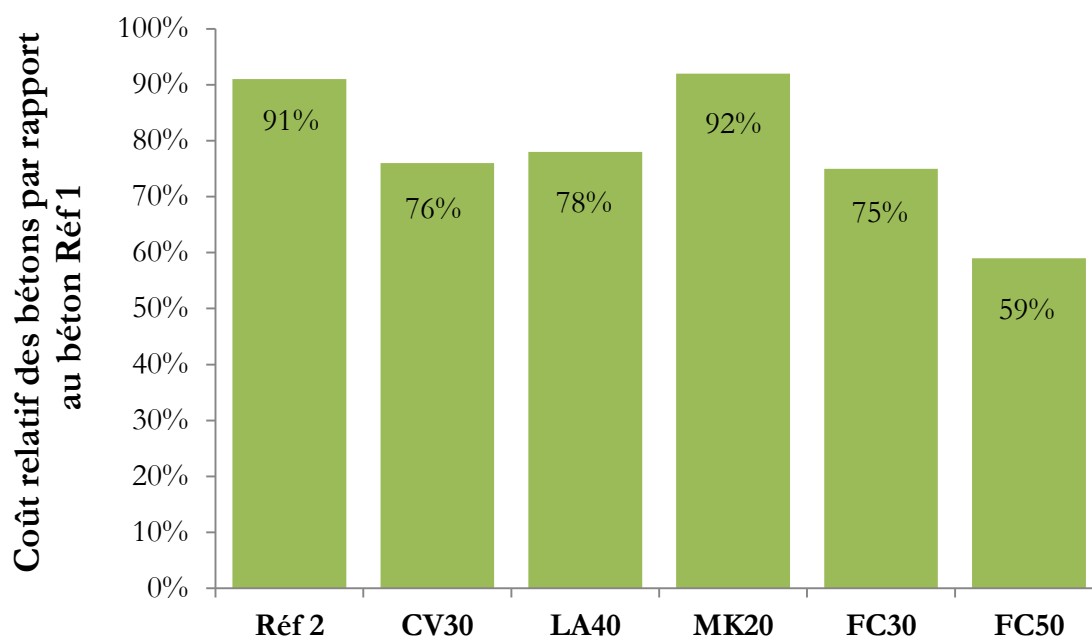


Figure III. 14 : Coût des bétons par rapport au coût relatif du béton de référence (Réf1).

La Figure III. 14 met en évidence une diminution considérable du prix de revient pour une utilisation d'addition minérale. Le coût diminue avec l'augmentation du taux de remplacement en addition minérale. A l'exception de béton Réf2 qui ne contient pas d'addition minérale, on remarque une baisse de prix varie de 8 à 40% pour les bétons à qualifier.

Ainsi, d'un point de vue économique, les bétons à qualifier présentent un réel intérêt économique grâce à une réduction significative des coûts de production. En revanche, il faut préciser que ces conclusions ne sont valables qu'à la date de rédaction de ce mémoire car la fluctuation du prix de la matière première peut les modifier.

III.5 Récapitulatif des résultats expérimentaux

Le Tableau III. 12 résume les valeurs obtenues sur différents types de béton, à travers des indicateurs de durabilité généraux (la porosité accessible à l'eau, la perméabilité à l'oxygène, le coefficient de migration des ions chlorure et la teneur en Portlandite) et d'indicateur de substitution (l'absorption d'eau par capillarité).

	Bétons à qualifier				Bétons de Référence		
Type de béton	FC50	FC30	MK20	LA40	CV30	Réf2	Réf1
Porosité accessible à l'eau (%)	16,80	14,80	15,52	15,50	14,30	14,20	14,10
Absorption d'eau par capillarité (kg/m ²)*	7,10	6,84	8,04	6,42	5,60	6,30	5,18
Perméabilité apparente à l'oxygène (à P _{entrée} = 0,2 MPa et après étuvage à T = 105 °C) (10 ⁻¹⁸ m ²)	119	189	229	183	107	92	90
Coefficient de diffusion apparent des ions chlorure (10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹)	50,48	44,48	21,57	16,26	19,75	20,90	18,75
Durabilité potentielle vis-à-vis de la corrosion des armatures							
Teneur en Ca(OH) ₂ (% massique par rapport au ciment)	15,20	30,90	13,00	14,90	17,00	33,00	37,70
(*) : La classe de durabilité potentielle d'absorption d'eau par capillarité n'est pas caractérisée par le guide AFGC [AFGC, 2004].	Durabilité potentielle très faible		non-défini				
	Durabilité potentielle faible		ouvrages courants de bâtiment				
	Durabilité potentielle moyenne		ouvrages courants de génie civil				
	Durabilité potentielle élevée		grands ouvrages				
	Durabilité potentielle très élevée		bétons à très hautes performances				

Tableau III. 12 : Synthèse des indicateurs de durabilité généraux et d'indicateur de substitution.

Le but de cette partie est de quantifier la contribution liante des additions résultant de leur effet physico-chimique et microstructural et éventuellement de leur effet chimique sur l'amélioration de la durabilité.

En premier lieu, la porosité n'est qu'un indicateur de premier ordre qui doit être complété éventuellement par d'autres mesures comme la perméabilité à l'oxygène ou un coefficient de diffusion/migration des ions chlorure. En effet, la porosité est un paramètre global qui n'est pas suffisant pour évaluer les propriétés de transfert du matériau. Pour caractériser la durabilité, il sera donc primordial de pouvoir analyser la dimension moyenne des pores.

Ces résultats mettent en évidence qu'à l'exception du béton FC50, à même gamme de porosité (de 14,1 à 15,5%), les ions chlorures pénètrent d'autant plus difficilement que les pores sont plus fins (CV30, LA40 et MK20). En effet, l'incorporation des additions minérales potentiellement « réactives » dans une matrice cimentaire engendre une modification de la géométrie du réseau poreux (porosité plus fine, tortuosité, constrictivité), paramètre non évalué avec une simple mesure de porosité accessible à l'eau.

Par ailleurs, le béton avec 20% de substitution de ciment par du métakaolin, présente un faible coefficient de migration des ions chlorure malgré que ce béton possède un coefficient d'absorption capillaire, une perméabilité et une porosité assez élevés. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le métakaolin possède une plus grande capacité à piéger les ions chlorure dans la matrice. En effet, lors d'essai de la migration des ions Cl^- , une partie des ions est physiquement adsorbée sur les C-S-H et les C-A-S-H, ou chimiquement liée sous forme de chloroaluminates de calcium, en particulier le monochloroaluminate de calcium hydraté, ou sel de Friedel ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Il serait donc possible que l'adsorption des ions chlorure à l'intérieur de la structure des C-S-H puisse faire varier le coefficient de diffusion. Cependant, d'après [Tang et Nilsson, 1992], ce facteur est négligeable, car le temps d'essai de migration des ions chlorure n'étant que de 24 heures [NT Build 492], les ions chlorure n'ont pas le temps de se fixer sur la matrice ; ce paramètre de fixation peut être négligé. Toutefois, contrairement aux observations précédentes, le coefficient de migration diminue alors que la perméabilité et le coefficient d'absorption capillaire augmentent. Nous pouvons alors nous poser la question de la fixation des ions de la matrice au cours du test. Cette question, précédemment posée par San Nicolas dans ses travaux de thèse [San Nicolas, 2011], reste actuellement en suspens.

Concernant le béton CV30, les résultats confirment que l'incorporation de 30% de cendre volante montre un comportement pratiquement similaire aux bétons Réf1 et Réf2 (bétons contenant 100% de ciment CEM I). Ceci signifie donc que, même si les cendres volantes sont incorporées à une teneur élevée (30%), elles ne favorisent pas la formation excédentaire de produits hydratés capables de changer radicalement les propriétés du béton. En revanche, dans le cas de la barrière chimique (teneur en Portlandite), on observe une consommation non négligeable de la Portlandite engendrée par la réaction pouzzolanique.

Pour les bétons incorporant du filler calcaire, on mesure un coefficient de migration des ions chlorure et un coefficient d'absorption capillaire assez important. L'hypothèse principale repose sur le fait que ce type d'addition calcaire est considéré comme des particules inertes ne présentant qu'un effet densificateur (effet filler) sans production de nouveaux hydrates tels que les C-S-H. Cependant, la mesure de perméabilité pour ces bétons reste comparable à celle des bétons de référence. En effet, si la présence du filler calcaire ne modifie pas la nature chimique de la matrice du béton, l'effet physique de densification engendré permet de maintenir une certaine complexité des liaisons microstructurales au niveau du réseau poreux.

IV. Conclusion générale

Pour atteindre une durabilité spécifiée dans un environnement donné (définition d'une classe d'exposition), la norme NF EN 206 éditée en 2004 permet d'utiliser une démarche novatrice en établissant la formulation d'un béton sur des critères de performance (obligation de résultats). Dans cette optique, les essais performantiels ainsi que l'étude approfondie des indicateurs de durabilité généraux sont décrits dans ce chapitre. A partir de ces indicateurs, deux approches de type performantiel (méthode absolue avec des valeurs de seuils et concept de performance équivalente) sont examinées. A l'issue de cette étude, deux points peuvent être retenus.

- toutes les formulations, par rapport au guide de durabilité [AFGC, 2004], ont une classe de durabilité potentiellement au moins « **faible** », classe de durabilité suffisante pour des ouvrages courants de bâtiment,
- il est possible d'affirmer que bien qu'elles ne soient pas conformes aux prescriptions de la norme NF EN 206, nos formulations à qualifier ont une durabilité potentielle au moins équivalente à celle d'un béton de référence selon la démarche prescriptive de la norme, et notamment en termes de durabilité.

A partir de ces résultats, on peut voir que les bétons dérogeant à l'obligation de moyens de la norme NF EN 206 en termes de teneur minimale en liant équivalent, assurent une certaine durabilité potentielle. A partir de ces résultats positifs, il est possible d'envisager une réflexion autour d'une révision de la norme NF EN 206 vis-à-vis des dosages maximums en addition minérale. Malgré une révision en 2014, établie durant ce travail de recherche, les dosages en addition autorisés actuellement ne sont toujours pas à la hauteur des teneurs affichées dans ce travail.

Chapitre IV

Résultats expérimentaux :

La carbonatation des matériaux cimentaires

I. Introduction

Le gaz carbonique est présent naturellement dans l'atmosphère à une concentration de 0,04 % en volume [Tans et Keeling, 2015]. Il a été observé que sa concentration est généralement plus élevée dans les zones urbaines et dans les habitations que dans les zones rurales. De plus, depuis 1750, on observe une augmentation des émissions de gaz carbonique (cf. Figure IV. 1) liée à l'activité humaine, principalement par l'exploitation massive des combustibles fossiles (hydrocarbures, pétrole, charbon, gaz naturels).

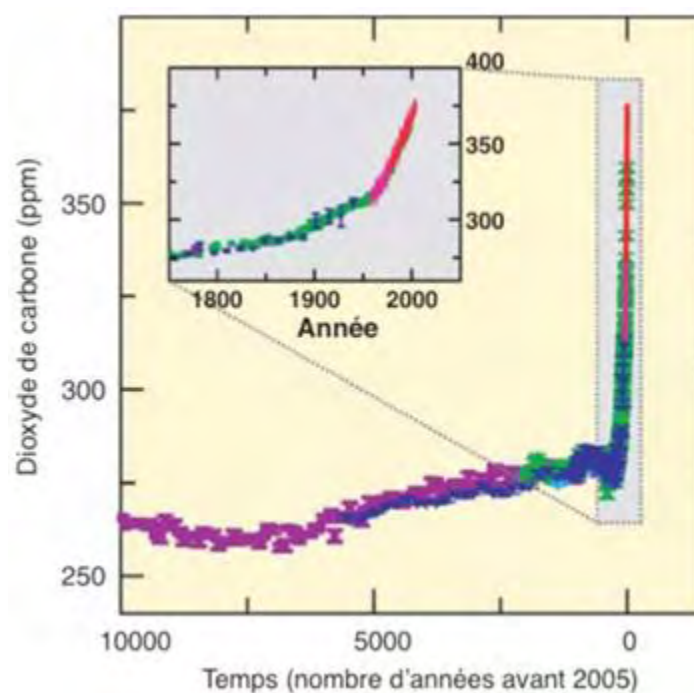


Figure IV. 1 : Concentration atmosphérique de CO₂ durant les 10 000 dernières années (grand graphique) et depuis 1750 (médaille) [IPCC, 2007].

Or, la réaction du dioxyde de carbone de l'air avec les principaux produits carbonatables du béton ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou C-S-H) conduit à la formation de carbonate de calcium CaCO_3 , ce qui engendre une diminution importante du pH de la solution des pores (d'environ 13,5 à 9), et par conséquent à la dépassement des armatures et à une initiation de la corrosion des armatures [Chaussadent, 1997].

Nous nous proposons, dans ce quatrième chapitre, de présenter et d'analyser les résultats de carbonatation naturelle et accélérée de notre étude. De nombreux essais de carbonatation selon cinq protocoles naturels ou accélérés ont été réalisés. En effet, la carbonatation naturelle étant un processus relativement lent comparativement à la durée d'une thèse, des méthodes permettant

d'accélérer le phénomène tout en maintenant des conditions de température, humidité relative, taux de dioxyde de carbone aux limites stables, ont été développées.

Par ailleurs, afin d'approfondir la pertinence des ces essais accélérés, nous comparerons les résultats obtenus à partir des essais de carbonatation naturelle avec ceux de carbonatation accélérée. En vue d'une utilisation industrielle, on observera en parallèle la réponse des différents protocoles de dégradation sur les bétons à matrices différents (avec ou sans additions minérales, conforme et non conforme à l'approche prescriptive).

Afin d'avoir une prévision réaliste des effets de la carbonatation de ces matrices sur les ouvrages, nous nous intéressons enfin à un modèle prédictif basé sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau et sur les mesures en carbonatation naturelle [Hyvert *et al.*, 2010]. Ce modèle permet d'obtenir le temps nécessaire au dioxyde de carbone pour atteindre les armatures et les dépassiver pour un enrobage donné [NF EN 1992-1-1].

II. Résultats de carbonatation naturelle

Dans le cadre de notre étude, nous avons évalué la carbonatation naturelle de bétons courants pour un usage en bâtiment soumis à deux environnements :

- en condition naturelle en laboratoire (conditions contrôlée),
- en condition naturelle à l'extérieur (non contrôlée).

II.1 Paramètres environnementaux : taux de CO₂, température et d'humidité relative en condition naturelle

Le processus de carbonatation des bétons est influencé par des facteurs liés à l'environnement, comme le taux de CO₂, l'humidité relative ou encore la température (cf. chapitre I Etat de l'art, § IV.3). Dans ces travaux, la concentration de dioxyde de carbone est considérée constante et égale à la concentration atmosphérique (CO₂ = 0,04%). D'autre part, humidité relative et température ont été enregistrées à l'aide de capteurs.

Les Figure IV. 2 et Figure IV. 3 permettent de visualiser les variations de ces deux paramètres en fonction du temps (moyenne journalière). La Figure IV. 2 correspond aux échantillons exposés directement aux aléas climatiques toulousains. La Figure IV. 3 correspond aux échantillons conservés dans les conditions du laboratoire (HR=55±5% et T=20±2°C).

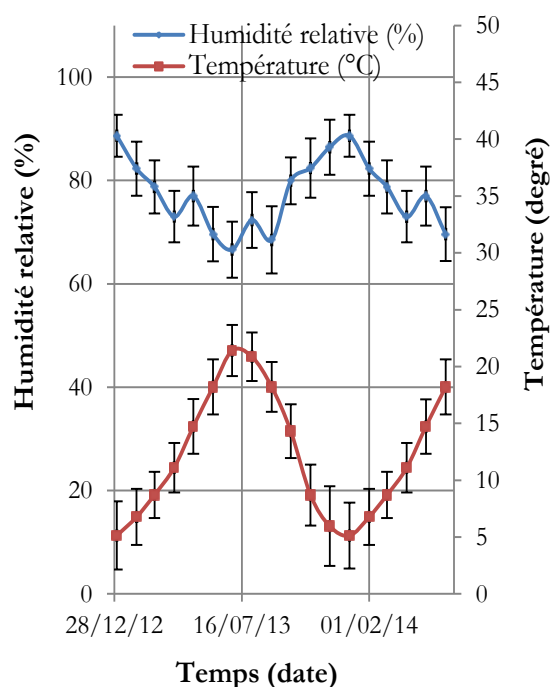


Figure IV. 2 : Mesure de la température et d'humidité relative dans le temps en conditions naturelles extérieures

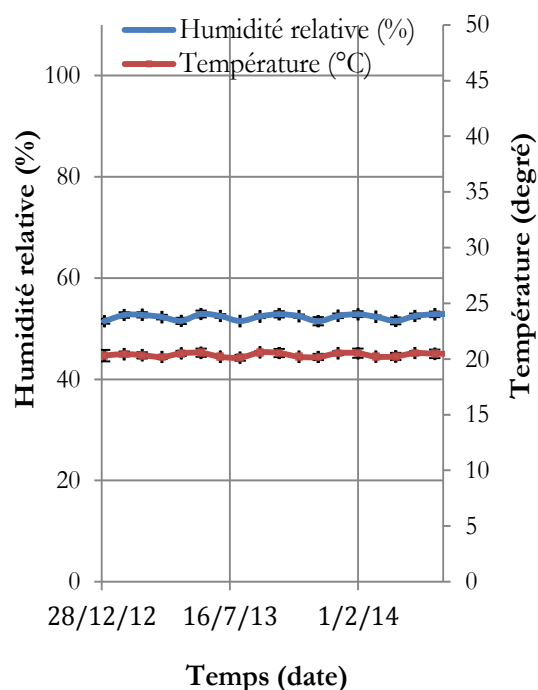


Figure IV. 3 : Mesure de la température et d'humidité relative dans le temps en conditions naturelles intérieures

La différence fondamentale entre les deux ambiances réside dans la variabilité de la température (constante en intérieur et variable en extérieur) et dans celle de l'humidité relative (constante en intérieur et saisonnière mais sous abri pluviométrique en extérieur).

II.2 Résultats de carbonatation naturelle dans le temps

Les mesures de profondeur de carbonatation naturelle ont été effectuées sur des éprouvettes prismatiques $(7 \times 7 \times 28) \text{ cm}^3$ après 6, 12, 18 et 24 mois d'exposition. La Figure IV. 4 présente les valeurs de la carbonatation naturelle en fonction de la racine carrée du temps de nos 7 bétons. En effet, la carbonatation traduit l'action de diffusion du CO_2 dans les pores du béton. Elle obéit donc normalement à une loi en racine carrée du temps (la seconde loi de Fick).

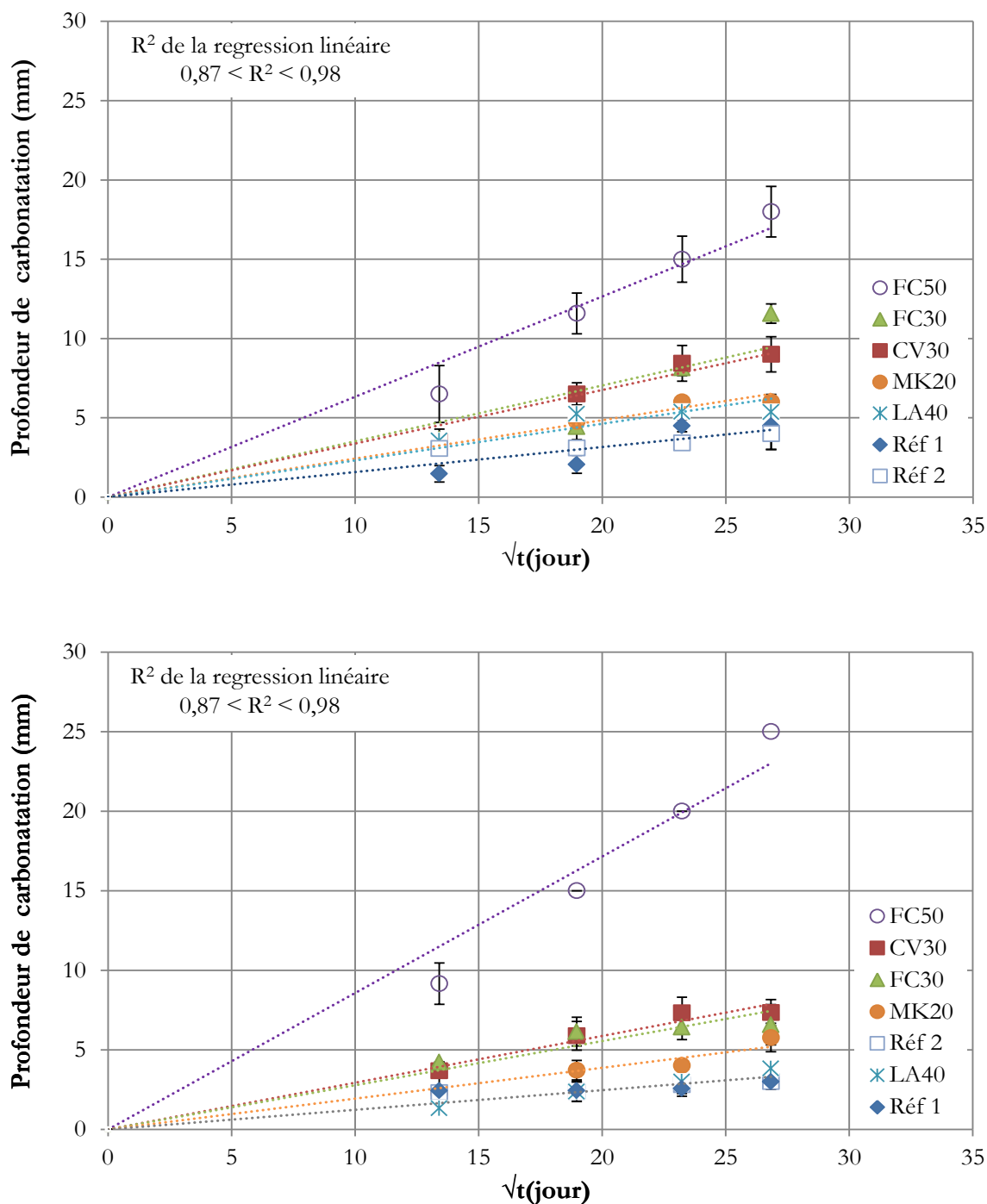


Figure IV. 4 : Evolution de la profondeur de carbonatation naturelle en conditions intérieure (a) et extérieure (b) des bétons d'étude.

Dans un premier temps, on vérifie, à partir de la Figure IV. 4, que l'augmentation du temps d'exposition entraîne une augmentation de la profondeur de carbonatation. De plus, on remarque que les conditions de laboratoire conduisent à des profondeurs de carbonatation plus élevées que les conditions extérieures. Cette tendance n'est cependant pas vérifiée pour le béton FC50 qui présente un réseau poreux de très mauvaise qualité.

Notons, toutefois, que les profondeurs de carbonatation naturelle de tous nos bétons dans ces deux conditions d'environnement et à toutes nos échéances d'essai sont voisines.

II.3 Analyse des résultats de profondeurs de carbonatation après deux ans d'exposition

Après deux ans d'exposition naturelle, l'histogramme de la Figure IV. 5 montre que les bétons conservés dans une salle à température et humidité relative contrôlées présentent une profondeur de carbonatation légèrement plus importante (à l'exception du béton FC50) qu'en conditions extérieures. Comme évoqué au chapitre I Etat de l'art, § IV.3, la littérature [Verbeck, 1958 ; Wierig, 1984 ; Thiery, 2005] fait référence à deux paramètres essentiels dans le processus de carbonatation : l'humidité relative et la température. Ainsi, le phénomène de carbonatation est considéré comme optimal quand l'humidité relative est comprise entre 50 et 70%, à une température de 20 °C (cf. Figure IV. 3), ce qui correspond aux conditions intérieures de nos expériences.

Cette observation est valable pour les deux catégories de bétons (conforme et non-conforme à la norme NF EN 206). En outre, les plus faibles profondeurs de carbonatation mesurées sur des échantillons exposés à un environnement extérieur à 2 ans, peuvent s'expliquer par un taux de saturation des échantillons probablement plus élevé qu'en ambiance intérieure contrôlée ce qui ralentit fortement le processus diffusif (le coefficient de diffusion étant 10^4 fois plus faible en phase liquide qu'en phase gazeuse) [Houst, 1992]. De même, selon [Wierig, 1984 ; Parrott, 1987], ce résultat s'explique aussi par le fait que les cycles d'humidification-séchage tendent à réduire la vitesse de carbonatation.

Il ressort des résultats obtenus que la carbonatation en ambiance contrôlée intérieure est plus sévère et conduit à une gamme de profondeurs de carbonatation plus étendue permettant ainsi de mieux discriminer les bétons.

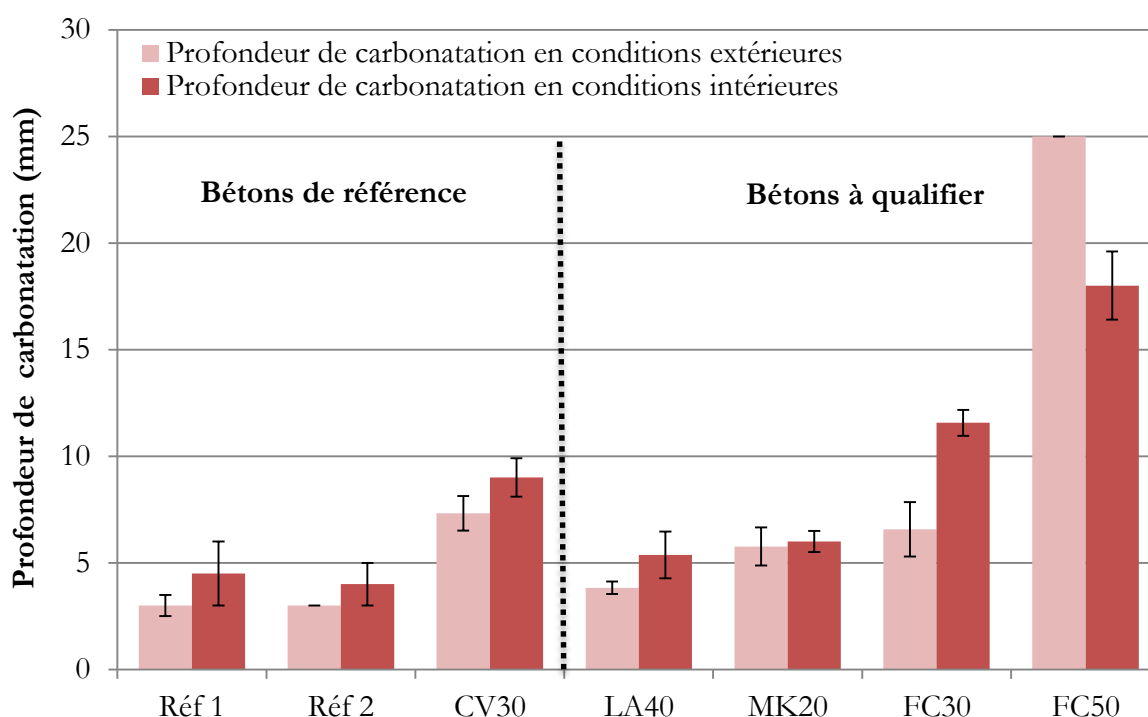


Figure IV. 5 : Profondeur de carbonatation après deux ans de carbonatation naturelle des bétons d'étude.

II.3 Etude de la cinétique de dégradation naturelle (K-nat)

Au niveau macroscopique, la carbonatation est un phénomène diffusif [Papadakis *et al.*, 1991 ; Duval, 1993 ; Vu, 2001 ; Hyvert, 2009] contrôlé par la seconde loi de Fick ce qui se traduit par l'équation Eq IV- 1 (mise en évidence à la figure IV.4).

$$X_c = K \sqrt{t} \quad \text{Eq IV- 1}$$

Où X_c est l'épaisseur carbonatée (mm), K est une constante traduisant la cinétique de dégradation dépendant de différents paramètres liés à l'environnement et au matériau, et t le temps.

A partir de l'équation Eq IV- 1, étudions la cinétique de la dégradation caractérisée par le coefficient K . Ce coefficient sera noté K_{nat} par la suite de notre analyse. Le Tableau IV. 1 regroupe l'ensemble des coefficients K_{nat} en ($\text{mm}/\text{jours}^{1/2}$), les régressions linéaires associées (R^2) et les classements des 7 bétons de notre étude.

conditions intérieures				conditions extérieures		
	K-nat (mm/jours ^{1/2})	R ²	Classement des bétons	K-nat (mm/jours ^{1/2})	R ²	Classement des bétons
Réf1	0,17	0,87	2	0,12	0,87	2
Réf2	0,16	0,91	1	0,11	0,92	1
CV30	0,34	0,97	5	0,29	0,98	6
LA40	0,23	0,92	3	0,13	0,96	3
MK20	0,24	0,98	4	0,20	0,96	4
FC30	0,35	0,87	6	0,28	0,94	5
FC50	0,63	0,97	7	0,85	0,97	7

Tableau IV. 1 : Cinétique de carbonatation naturelle K-nat, régressions linéaires (R²) et classements des 7 bétons de l'étude.

A partir du Tableau IV. 1, on retient plusieurs points. On compare, dans un premier temps, les cinétiques de carbonation dans les deux conditions d'exposition (intérieure et extérieure) puis les cinétiques respectives des 7 bétons pour une condition d'environnement donnée.

- Une cohérence globale des deux essais dans la discrimination des bétons est observée. En effet, quel que soit le béton étudié, le classement des formulations s'avère quasiment identique.
- Les coefficients K-nat restent dans des gammes de valeurs équivalentes et relativement faibles dans les deux conditions d'essais. Ceci corrobore les résultats de précédents travaux [Thiery, 2005 ; Younsi, 2011].
- A l'exception du béton FC50, on remarque que les bétons conservés dans une salle à ambiance contrôlée (T=20°C et HR=50-70%) présentent une augmentation sensible de la profondeur de carbonatation, comparativement aux bétons qui sont conservés à l'extérieur. Cette augmentation s'explique par le fait que le processus de carbonatation est maximal lorsque l'humidité relative est comprise entre 50 et 70% à une température de 20 °C [Verbeck, 1958 ; Wierig, 1984].
- Concernant les cinétiques de carbonatation respectives des 7 bétons, on note une légère augmentation du coefficient K-nat des bétons avec additions minérales par rapport aux bétons Réf1 et Réf2. En revanche, pour le béton CV30 autre matériau conforme à l'approche prescriptive, on remarque que le coefficient K-nat est significativement plus élevé que ceux des bétons Réf1 et Réf2.

A partir des observations faites sur l'évolution globale des cinétiques de carbonatation naturelle, le Tableau IV. 1 met en évidence encore une fois que la substitution partielle de ciment

par des additions minérales entraîne une dégradation plus rapide que pour les matériaux confectionnés uniquement avec du ciment (formulations Réf1 et Réf2). Ce comportement peut s'expliquer par le fait que, d'un point de vue chimique, la quantité de Portlandite est plus importante dans le cas des bétons Réf1 et Réf2 ce qui permet de ralentir la progression de la carbonatation. Par ailleurs, la structure poreuse des bétons joue un rôle primordial au niveau de la pénétration du CO_2 . Comme il a été montré précédemment, à l'échelle de la barrière physique, les bétons Réf1 et Réf2 présentaient un meilleur comportement que les autres formulations. La carbonatation naturelle est donc une dégradation devant prendre en compte deux modes de protection que sont la barrière physique assurée par le réseau poreux et la stabilité chimique assurée par les hydrates de la matrice. Ces considérations seront approfondies dans le chapitre V. Il faut noter, par ailleurs, le comportement du béton CV30 qui, en dépit du fait qu'il soit considéré comme un béton de référence, ne garantit pas une résistance suffisante vis-à-vis de la carbonatation naturelle. Ce comportement peut s'expliquer par un déficit de la protection chimique (faible teneur en Portlandite).

Les bétons CV30 et FC30 ont des coefficients K-nat globalement équivalents. Ainsi, le remplacement de 30% du ciment par une addition minérale potentiellement réactive (cendre volante avec $i=0,6$) ou potentiellement inerte (filler calcaire $i=0,25$) conduit à un comportement vis-à-vis de la carbonatation naturelle comparable. Pour ces deux bétons CV30 et FC30, une « forte » barrière physique et une faible teneur en Portlandite (béton CV30) est équivalente à une « faible » barrière physique et une « forte » barrière chimique (béton FC30).

Concernant les bétons LA40 et MK20, on constate un comportement pratiquement similaire avec les bétons Réf1 et Réf2. Il semblerait que le laitier de haut-fourneau par son caractère hydraulique latent et le métakaolin par son potentiel pouzzolanique contribuent à la production d'une quantité supplémentaire de C-S-H [Schwarz *et al.*, 2008] contribuant à la segmentation des pores capillaires et en réduisant leurs dimensions [Richardson, 1990]. Ces travaux démontrent aussi que cette segmentation des pores capillaires ralentit la pénétration du CO_2 .

Enfin, on observe qu'un remplacement de 50% de ciment par du filler calcaire conduit à une augmentation très importante de la cinétique de carbonatation. En effet, le béton FC50 avec seulement 50% de clinker a une barrière chimique déficiente (faible quantité de Portlandite) et une barrière physique peu protectrice. Cette baisse de performance peut donc s'expliquer par des causes couplées à la fois chimique et physique.

II.4 Analyse et confrontation des résultats de carbonatation naturelle avec les données bibliographiques

L'objectif de cette synthèse est d'étudier l'effet du remplacement du ciment CEM I par des additions minérales sur la profondeur de carbonatation en condition naturelle. En effet, dans le cadre d'une démarche performantielle, notre but est d'évaluer la durabilité potentielle d'un béton témoin (Réf1, Réf2 et CV30) exposé à la carbonatation et de pouvoir comparer cette durabilité aux quatre compositions de bétons incorporant du filler calcaire (FC30 et FC50), du métakaolin (MK20) et du laitier (LA40).

Après deux ans d'exposition naturelle, l'observation faite sur l'ensemble des résultats montre qu'à l'exception du béton FC50 qui présente une augmentation significative de la profondeur de carbonatation comparativement aux bétons de référence, tous les bétons restent dans la même gamme de valeurs de 6 à 12 mm, quelle que soit l'addition minérale utilisée. Cet intervalle de profondeur de carbonatation a également été observé au cours de travaux de thèse réalisés par [Younsi, 2011], pour la même condition expérimentale.

Concernant la nature de l'addition minérale utilisée, on remarque une meilleure performance des additions « actives » (laitier et métakaolin) vis-à-vis de la cinétique de carbonatation comparativement aux additions « inertes » (filler calcaire). En effet, la substitution de ciment par des additions réactives modifie la microstructure des hydrates, et en particulier celle des C-S-H et des C-A-S-H, ce qui contribue à la densification de la matrice [Richardson 2007 ; Cassagnabère et al., 2009]. Vis-à-vis de la double protection (physique et chimique), il semble donc que les matrices composées de métakaolin et de laitier (MK20 et LA40) présentent un bon compromis pour résister à la pénétration du CO_2 .

Globalement, on ne distingue pas une évolution importante entre les bétons de référence et les bétons à qualifier. Toutefois, une augmentation sensible de profondeur de carbonatation se produit au niveau de toutes les formulations comparativement aux bétons Réf1 et Réf2 (95% de clinker). Il semble que l'incorporation d'additions minérales dans une matrice cimentaire défavorise légèrement la résistance à la carbonatation en comparaison des bétons de références. En effet, ces derniers ont une quantité importante de Portlandite (33% pour Réf2 et 38% pour Réf1) ce qui permet de ralentir la progression du CO_2 du fait de sa combinaison prioritaire avec cet hydrate [Baroghel-Bouny et al., 2004-a].

Notons, toutefois, que, dans tous les cas étudiés, les coefficients K_{nat} sont relativement faibles et proches les uns des autres, ce qui doit nous inciter à tempérer notre analyse et montre, s'il était besoin, la nécessité des essais accélérés.

III. Résultats de carbonatation accélérée

Comme il a été vu précédemment, la carbonatation naturelle d'un matériau cimentaire peut être très lente, il est donc nécessaire d'accélérer le processus de dégradation. Le développement des essais accélérés répond à un cahier des charges bien précis. La première exigence requise est de concevoir un essai à durée raisonnable vis-à-vis d'une application industrielle. Typiquement, une durée maximale de trois mois est retenue. D'autre part, l'essai de dégradation accélérée doit être réalisé sur béton de façon représentative, discriminante et reproductible. Finalement, la procédure d'essai doit être la plus simple possible afin de garantir une large diffusion auprès des laboratoires d'analyse.

III.1 Différents protocoles dans le contexte français

A l'échelle française, trois protocoles de carbonatation accélérée sont actuellement disponibles. Il s'agit des protocoles :

- XP P 18-458,
- AFPC-AFREM,
- EN 12390-12.

Le Tableau IV. 2 synthétise les principaux paramètres d'essai (préconditionnement et conditions de dégradation). L'objectif de ce paragraphe est d'analyser la pertinence des trois essais accélérés utilisés actuellement. Dans cette étude, les essais de carbonatation accélérée des 7 bétons ont été réalisés après la cure (idem indicateurs généraux) aux échéances de 7, 14, 28, 56, 63 et 70 jours. La profondeur carbonatée est déterminée après pulvérisation d'une solution de phénolphthaléine.

Type d'essai	Mode opératoire	Préconditionnement	CO ₂ (%)	HR (%)	T (°C)
Carbonatation accélérée	AFPC-AFREM [AFPC, 1997]	2 jours à 40 (°C), HR : 65%	50,0	65	20
	Norme Française [AFNOR, 2008]	14 jours à 45 (°C), HR : 65%	50,0	65	20
	Prénorme européenne [AFNOR, 2011]	14 jours à 20 (°C), HR : 55%	4,0	55	20

Tableau IV. 2 : Paramètres des essais de carbonatation accélérée.

III.2 Les résultats de profondeurs de carbonatation accélérée dans le temps

La Figure IV. 6 présente les évolutions de la profondeur de carbonatation accélérée en fonction de la racine carrée du temps des 7 bétons.

L'analyse des résultats de carbonatation accélérée s'articulera en deux parties. Dans un premier temps, le développement portera sur le comportement des matrices dites conformes à l'approche prescriptive (Réf1, Réf2 et CV30). Dans un second temps, l'analyse s'intéressera au comportement des bétons qui dérogent aux prescriptions de la norme (MK20, LA40, FC30 et FC50).

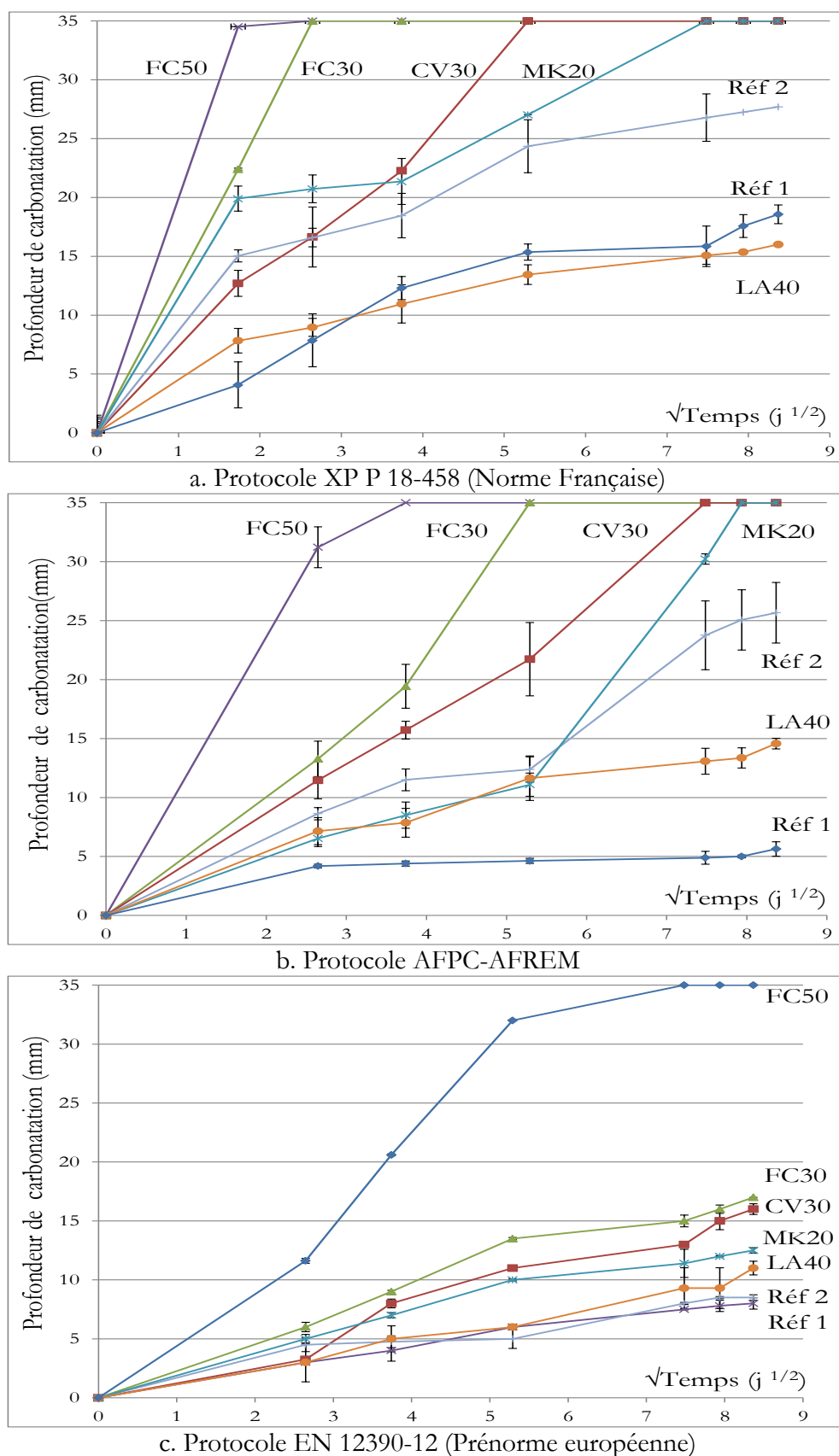


Figure IV. 6 : Evolution de la profondeur de carbonatation dans le temps selon trois protocoles de dégradation accélérée (a : XP P 18-458 ; b : AFPC-AFREM ; c : EN 12390-12).

Dans un premier temps, les résultats mettent en évidence que le béton confectionné avec un fort taux du clinker (Réf1) présente des profondeurs de carbonatation plus faibles que tous les autres matériaux étudiés. Le béton Réf2 présente une profondeur de carbonatation plus élevée que le béton Réf1 ce qui peut s'expliquer par un dosage en ciment plus faible (275 kg/m^3 de ciment CEM I pour Réf2 alors que Réf1 incorpore 300 kg/m^3). Cette différence engendre une densification du réseau poreux par une quantité d'hydrates supplémentaire et une quantité de Portlandite plus importante. Il est à noter que ces observations sont valables quel que soit le protocole de dégradation employé.

Afin de pouvoir conclure sur cette notion de béton de référence (matériaux conformes à l'approche prescriptive), il faut exploiter les résultats obtenus avec le béton CV30 lui aussi béton de référence. En comparant ce dernier avec les deux précédents confectionnés uniquement avec du ciment, on constate qu'ils ne réagissent pas de la même manière vis-à-vis de la résistance à la carbonatation. Le béton de référence avec addition minérale semble plus sensible à la carbonatation que Réf1 et Réf2 et ce quel que soit le protocole utilisé.

Avec l'incorporation d'additions minérales dans la formulation, on observe une augmentation de la pénétration du front de CO_2 comparativement au béton de référence Réf1. En effet, la dilution du clinker relative au remplacement du ciment par une addition minérale conduit à des bétons à plus faible teneur en Portlandite déstabilisant ainsi la barrière chimique formée par cet hydrate [Papadakis, 2000 ; Neville, 2000]. C'est la raison pour laquelle le béton Réf1 se carbonate moins que les autres formulations, pour n'importe quelle échéance. Mais, en observant de manière plus approfondie ces résultats, l'incorporation d'addition minérale se traduit à des degrés divers.

Dans le cas des bétons contenant les additions potentiellement « réactives » de type II (LA40, MK20 et CV30), on s'aperçoit que les profondeurs de carbonatation sont significativement plus importantes dans le cas des bétons CV30 et MK20 que celle de béton LA40. Cela s'explique d'une part, par le fait que le béton LA40 incorpore une quantité importante de laitier (120 kg/m^3) et d'autre part, par le fait que la durée de la cure (56 jours) favorise l'avancement de la réaction hydraulique latente du laitier. En effet, cette réaction conduit à la formation de plusieurs produits d'hydratation comme les C-S-H, ce qui engendre une diminution de la taille des plus gros pores. Ainsi, un raffinement de la taille des pores va rendre plus difficile la pénétration du CO_2 au sein du réseau poral.

Dans le cas des bétons à base de filler calcaire, addition de type I « inerte » (FC30 et FC50), il semble que l'augmentation de la profondeur de carbonatation soit liée au manque d'hydrates formés (effet de dilution). En effet, les hydrates néoformés par la réaction pouzzolanique ou

hydraulique latent tendent à augmenter la tortuosité et l'interconnectivité du réseau poreux [Bai, 2002 ; Batis et al., 2005]. En l'absence de ces nouveaux hydrates, la diffusion du CO_2 gazeux serait alors favorisée. Il est à noter que, dans une campagne expérimentale préliminaire, le béton FC50 s'est révélé très peu résistant à la carbonatation. D'ailleurs, dans le cas des protocoles XP P 18-458 et AFPC-AFREM, le front de carbonatation pour ce béton est observé à cœur dès la première échéance d'essai.

En comparant les différentes familles d'addition (réactive et inerte), on s'aperçoit que les bétons contenant les additions potentiellement « réactives » (LA40, MK20 et CV30) ont de meilleures performances en termes de résistance à la carbonatation comparativement aux additions potentiellement « inertes » (FC30 et FC50). Cela confirme les théories de densification de la matrice grâce aux hydrates néoformés par la réaction pouzzolanique ou hydraulique latent qui rend difficile la pénétration de CO_2 .

A ce stade, il est très difficile de faire une comparaison entre les bétons conformes et non conformes. En effet, si on choisit le béton Réf1 comme référence, on voit que tous les bétons non conformes à l'approche prescriptive ont une résistance à la carbonatation moins importante. Cette constatation varie quel que soit le protocole utilisé. En revanche, si Réf2 est le béton de référence, la formulation avec du laitier (LA40) serait qualifiée. Finalement, si le béton avec cendre volante est le matériau témoin, les formulations incorporant des additions réactives (LA40 et MK20) pourraient être qualifiées.

III.3 Discrimination des bétons de bâtiment selon les protocoles utilisés

La Figure IV. 7 présente les résultats de profondeur de carbonatation accélérée dans le temps, dans le but de confronter les trois protocoles d'essais accélérés pour chaque béton. Les mesures de profondeur de carbonatation accélérée ont été effectuées après 7, 14, 21, 28, 56, 63 et 70 jours dans l'enceinte.

Si l'on considère chaque béton individuellement tout en comparant les trois protocoles, on peut établir un classement de la méthode la moins sévère à la plus dégradante. Il ressort de l'analyse des 7 graphiques de la Figure IV. 7 que la carbonatation est moins rapide avec le protocole européen (EN 12390-12). La dégradation semble s'accélérer pour le protocole AFPC-AFREM et le protocole le plus sévère est la méthode française (XP P 18-458). Sur l'ensemble des bétons à usage du bâtiment, ce classement est globalement respecté.

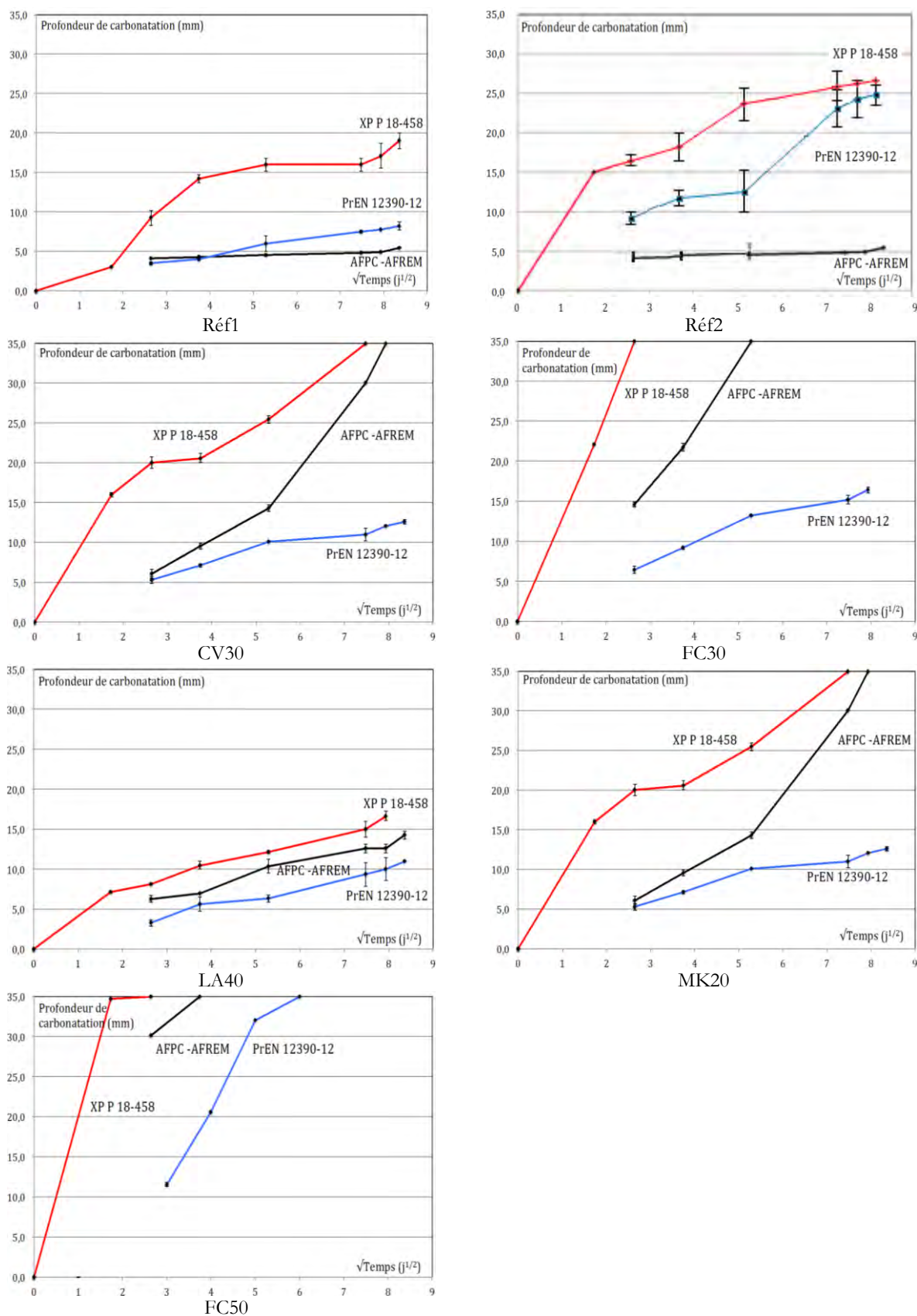


Figure IV. 7 : Comparaisons des protocoles de carbonatation accélérée pour chaque béton étudié.

En analysant de plus près ces résultats, différents aspects sont à considérer :

- **Effet du préconditionnement**

En comparant le protocole français (XP P 18-458) et le protocole AFPC-AFREM dans lesquelles l'enceinte de dégradation utilisée est identique (50% de CO₂ et HR=65%), la différence réside dans le mode de séchage, le préconditionnement pour le protocole français étant plus sévère (cf. Tableau IV. 2).

Il ressort des résultats qu'un séchage plus prononcé (en valeur et en temps) conduit à un accroissement de la pénétration du front de carbonatation. Les travaux de [Hyvert, 2009 ; Turcry *et al.*, 2010] confirment cette tendance.

- **Effet des conditions environnementales de l'enceinte**

En comparant le protocole AFPC-AFREM et le protocole européen (EN 12390-12) où l'on peut considérer que les préconditionnements sont quasi-similaires (voir chapitre V), la différence méthodologique réside dans ce cas sur les conditions environnementales de l'enceinte de carbonatation (pour AFPC-AFREM : 50% de CO₂ et HR=65% et pour EN 12390-12 : 4% de CO₂ et HR=55%). Dans ce cas d'étude relative aux bétons pour un usage dans le bâtiment, une teneur élevée en CO₂ conduit à une dégradation plus prononcée.

- **Discrimination en fin de protocole**

La Figure IV. 8 regroupe l'ensemble des mesures de profondeur de carbonatation accélérée obtenues à la fin de chaque protocole d'essai. Rappelons que les mesures des profondeurs carbonatées ont été réalisées à 28 jours pour les protocoles XP P 18-458 et AFPC-AFREM et à 70 jours pour le protocole EN 12390-12.

A partir de cette figure (cf., Figure IV. 8), il est possible d'observer que le protocole français XP P 18-458 présente une dégradation très sévère comparativement aux deux autres méthodologies. Avec cette procédure, on voit qu'à la dernière échéance (28 jours), trois bétons (CV30, FC30 et FC50) ne sont pas discriminés. Cette observation a déjà été faite par [Younsi, 2011].

D'autre part, il apparaît que l'essai accéléré réalisé conformément à la prénorme EN 12390-12 est moins sélectif que les autres protocoles. En effet, à l'exception du béton FC50 qui s'est carbonaté avant la dernière échéance du protocole, les formulations présentent une résistance à la carbonatation jusqu'à la dernière échéance recommandée.

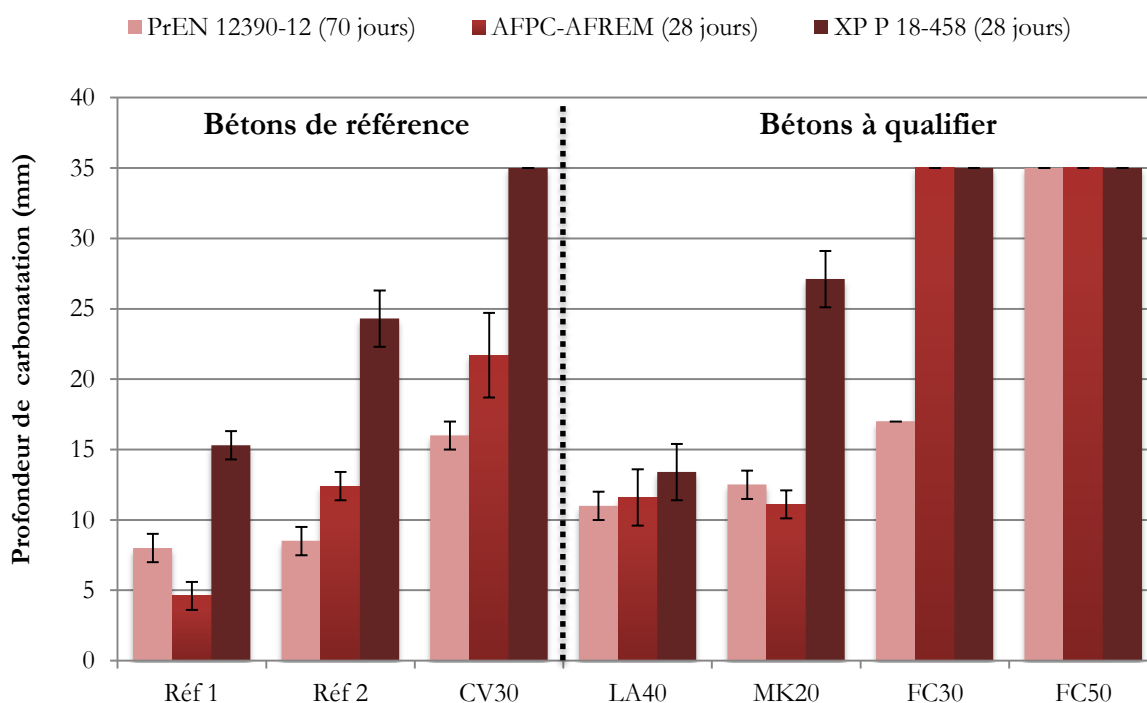


Figure IV. 8 : Mesures des profondeurs de carbonatation en (mm) obtenues à la fin de chaque protocole d'essai accéléré.

Pour conclure, il est important de souligner que les formulations étudiées dans ces travaux de thèse sont destinées à un usage courant dans le domaine du bâtiment. Il semblerait, au vu de ces résultats de carbonatation accélérée, que l'essai réalisé conformément au protocole français (XP P 18-458) ne soit pas approprié pour discriminer des bétons courants de bâtiment. En effet, une exposition importante au séchage couplée à des conditions environnementales drastiques facilitent la pénétration du dioxyde de carbone à l'intérieur des pores, ce qui engendre une cinétique de dégradation très, voire trop, rapide.

Afin de mieux appréhender le processus de carbonatation, d'autres valeurs caractérisant les protocoles accélérés sont détaillées dans le paragraphe suivant. Elles sont issues de l'équation Eq IV- 1 et discutées sous la forme de coefficient de cinétique réactionnelle (K-acc).

III.4 Etude de la cinétique de dégradation accélérée (K-acc)

Outre la valeur de profondeur de carbonatation à une échéance donnée, il est intéressant d'analyser la cinétique de carbonatation des matrices cimentaires pour les trois protocoles de dégradation accélérée. Afin de pouvoir comparer ces cinétiques pour chaque formulation, nous avons linéarisé chaque courbe, à l'aide d'une courbe de tendance, passant par les cinq points expérimentaux de carbonatation accélérée (de 7 jours à 70 jours) de la même façon qu'en carbonation naturelle. Les coefficients K-acc-i associés à la cinétique d'avancement de la

carbonatation accélérée ainsi que leurs coefficients de régression linéaire (R^2) et le classement des 7 bétons sont compilés dans le Tableau IV. 3. Les valeurs grisées représentent celles obtenues sur les bétons de référence, les autres sur les bétons confectionnés selon l'approche performantielle.

	Réf1	Réf2	CV30	FC30	FC50	LA40	MK20
AFPC-AFREM							
K-acc-AFPC	0,87	2,33	4,10	6,61	10,03	2,20	2,09
R^2	0,54	0,72	0,97	0,98	0,97	0,96	0,90
Classement	1	4	5	6	7	3	2
EN 12390-12							
K-acc-EN	1,00	1,06	1,73	2,00	4,67	1,24	1,52
R^2	0,97	0,93	0,95	0,97	0,95	0,99	0,94
Classement	1	2	5	6	7	3	4
XP P 18-458							
K-acc-NF	2,90	4,60	6,61	13,10	15,27	2,54	5,10
R^2	0,84	0,71	0,99	0,99	0,88	0,87	0,84
Classement	2	3	5	6	7	1	4

Tableau IV. 3 : Coefficients K-acc, coefficients de régressions linéaires et classement des 7 bétons.

Dans ce paragraphe, l'objectif est, d'une part, de s'intéresser au comportement des matrices (notion de bétons de référence, bétons avec additions actives et inertes) vis-à-vis de leur cinétique de carbonatation accélérée (K-acc-i). D'autre part, nous analysons la pertinence des trois protocoles de dégradation utilisés (utilisation sur bétons de bâtiment). Le Tableau IV. 3 met globalement en évidence que :

- Concernant la notion de béton de référence, les valeurs de K-acc quel que soit le protocole utilisé varient significativement. En effet, les bétons confectionnés avec du ciment (Réf1 et Réf2) se carbonatent moins vite que le béton incorporant des cendres volantes (CV30). Encore une fois, la notion de béton de référence doit être utilisée avec grande attention.
- Pour les bétons dérogeant à l'approche prescriptive avec addition inerte (FC30 et FC50), les cinétiques sont très rapides dans les cas des protocoles français (XP P 18-458) et de l'AFPC-AFREM. Dans ces deux cas, les bétons sont très peu discriminés. En revanche, avec le protocole européen (EN 12390-12), il est possible de les comparer aux matériaux de référence.

- Concernant les bétons confectionnés avec des additions chimiquement actives, ils présentent des comportements analogues aux bétons de référence. Ils se situent entre le béton Réf1 et le béton CV30.

Si l'on ne s'intéresse maintenant qu'aux seuls protocoles d'essai accéléré, on peut conclure que, pour un béton courant à usage « bâtiment » :

- Le protocole français (XP P 18-458) est trop sévère et peu discriminant pour des bétons de moins bonne qualité (FC30 et FC50).
- Le protocole européen (EN 12390-12) discrimine très bien les différentes formulations mais le temps total de la dégradation est significativement plus long : 70 jours pour la dernière échéance.
- A ce stade de notre analyse, le protocole AFPC-AFREM pourrait s'avérer être un bon compromis entre une bonne discrimination des bétons (même à forte teneur en addition) dans un temps d'essai raisonnable (28 jours).

Pour conclure sur ces considérations protocolaires en association avec la méthode comparative de l'approche performantielle, on peut soulever la question du choix du béton de référence. En effet, les bétons LA40 et MK20 (non-conformes à l'approche prescriptive) se comportent au moins aussi bien qu'une composition de référence (Réf1, Réf2 ou CV30). Ainsi, si on considère le béton CV30 comme un béton de référence, les bétons non conformes du fait de leurs taux de substitution en métakaolin et/ou en laitier trop élevés se comportent nettement mieux qu'un béton de référence.

III.5 Analyse et confrontation des résultats de carbonatation accélérée avec les données bibliographiques

Ce paragraphe permet de situer notre étude par rapport aux données bibliographiques disponibles dans la littérature afin de mieux comprendre les phénomènes produits par les processus de carbonatation accélérée.

Les observations faites sur les protocoles d'essais accélérés montrent que le béton Réf1 est le plus performant et obtient les profondeurs de carbonatation les plus faibles de l'ensemble des formulations. Il semble qu'une proportion plus importante de Portlandite produite par l'hydratation du CEM I, sans consommation ultérieure par les réactions hydrauliques latentes et pouzzolaniques d'une addition minérale réactive, en est la cause principale. Il résulte donc que la stabilité chimique (effet tampon de la Portlandite ralentissant la pénétration du CO_2) couplée à une barrière physique

de bonne qualité (indicateurs généraux) de cette matrice lui confère une très bonne résistance à la carbonatation.

Le second béton à base de CEM I (Réf2) présente aussi de bonnes performances mais atténuées par rapport à celles du Réf1. En effet, la diminution de la teneur en clinker conduit à une plus faible quantité de Portlandite produite et un réseau poreux moins dense.

Sur des critères de dégradation accélérée, la matrice incorporant du laitier (LA40) présente de très bonne performance (cf. Tableau IV. 3). En effet, les résultats des essais accélérés sur le béton LA40 se rapprochent de ceux d'autres travaux similaires [Qiang et al., 2013]. L'auteur constate que l'incorporation d'environ 40% de laitier de hauts fourneaux en substitution du ciment, n'augmente pas significativement la profondeur de la carbonatation par rapport à une formulation contenant uniquement du ciment. D'après [Saillio, 2012], les profondeurs de carbonatation d'une matrice cimentaire peuvent dépendre aussi de la quantité de CaCO_3 et du pourcentage de CaO des liants anhydres. L'auteur met en évidence qu'une forte quantité de CaO dans le liant anhydre peut produire davantage de CaCO_3 . En effet, il observe une relation linéaire croissante entre la quantité de CaCO_3 produite et le pourcentage de CaO des liants anhydres. Or, des bétons Réf1 et LA40 contiennent les plus fortes quantités de CaO dans le clinker (respectivement 65,1% et 80,6%). Il est probable que la forte quantité de CaO entraîne une formation d'une forte quantité de CaCO_3 par l'intermédiaire de Ca(OH)_2 . D'après [Thiery, 2005], la dissolution des grains de Portlandite provoque une augmentation de la concentration en ions calcium (Ca^{2+}) autour des grains. En présence d'ions CO_3^{2-} , il y a précipitation de CaCO_3 selon l'Equation Eq I- 15. La précipitation s'effectue alors en surface des grains de Portlandite (cf. Figure I. 4) créant ainsi une barrière chimique ralentissant la dissolution de la Portlandite et par conséquent la propagation du processus de carbonatation. Une seconde explication aux faibles profondeurs de carbonatation mesurées dans ces bétons résulte de la faible quantité d'ions CO_3^{2-} dans la solution interstitielle [Saillio, 2012]. Pour finir, une troisième explication consiste à supposer que le processus de carbonatation est ralenti par une cinétique de dissolution plus lente de la Portlandite [Saillio, 2012].

Concernant les bétons à base d'additions minérales potentiellement réactives, on constate que l'incorporation d'additions pouzzolaniques (cendres volantes, métakaolin) entraîne une augmentation de la cinétique de carbonatation par rapport à la formulation à base uniquement de CEM I (Réf1). En effet, la quantité de Portlandite diminue lorsque le taux d'additions minérales augmente. D'autre part, comme la Portlandite est produite uniquement par le clinker, il est donc logique d'observer une diminution de la proportion de la Portlandite lorsque la proportion de clinker diminue (effet de dilution). De plus, les réactions pouzzolaniques pour le cas des liants au métakaolin et celui aux cendres volantes nécessitent une grande quantité d'ions hydroxyde et d'ions

calcium [Badogiannis, 2002 ; Ollivier et Vichot, 2008 ; Ben haba et al., 2012]. La Portlandite étant le principal facteur permettant de tamponner la carbonatation des matrices cimentaires, si la part consommée par les réactions pouzzolaniques est plus important dans le cas des bétons CV30 ou MK20 que dans le cas des CEM I, alors l'augmentation relative de la cinétique de carbonatation sera plus importante aussi. Il faut remarquer par ailleurs que la Portlandite est la phase qui se carbonate le plus rapidement, même si les autres composés comme les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et les aluminates de calcium sont aussi sensibles à la carbonatation et forment des carbonates de calcium.

En observant les résultats de la Figure IV. 8 et du Tableau IV. 3, on constate une augmentation de la profondeur de carbonatation dans le cas des bétons à base de filler calcaire. Malgré une différence dans le taux d'utilisation du filler calcaire (30% pour le béton FC30 et 50% pour le béton FC50), les bétons FC30 et FC50 obtiennent les profondeurs de carbonatation les plus élevées de l'ensemble des formulations. En effet, le filler calcaire étant chimiquement inerte, il ne contribue pas à la formation de nouveaux hydrates au même titre qu'une addition potentiellement réactive, ce qui entraîne une baisse des performances à cause de l'effet de dilution du ciment [Bai, 2002 ; Rougeau, 2004].

IV. Corrélation entre carbonatations naturelles et accélérées

Afin d'approfondir la pertinence des essais accélérés vis-à-vis d'une carbonatation naturelle, nous avons croisé les résultats obtenus en conditions naturelles avec ceux de carbonatation accélérée. Plus précisément, nous nous proposons d'évaluer la représentativité de la carbonatation accélérée vis-à-vis de la carbonatation naturelle au travers d'un coefficient d'accélération de la dégradation.

La Figure IV. 9 présente les corrélations qu'il peut exister entre les cinétiques de carbonatation naturelle en condition intérieure (K-nat int) et les autres cinétiques (naturelle en condition extérieure K-nat ext et accélérées K-acc i).

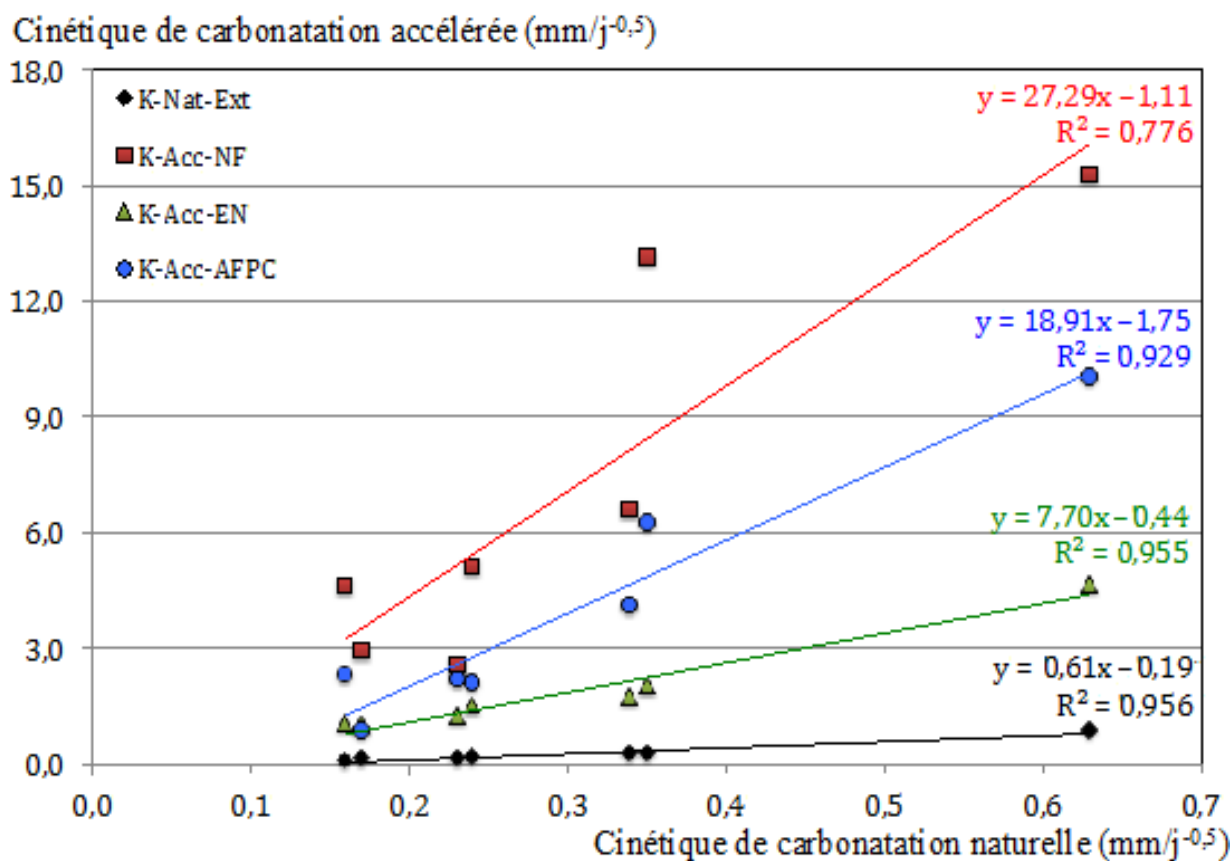


Figure IV. 9 : Corrélation des cinétiques de carbonatation naturelle en condition intérieure en fonction des cinétiques de carbonatation naturelle en conditions extérieure ou accélérée selon les trois protocoles.

A partir de ces courbes, il est possible de compléter le Tableau IV. 4 qui indique les valeurs du coefficient d'accélération K-acc et le coefficient de régression linéaire R^2 .

	K-Nat-Int	EN 12390-12	AFPC-AFREM	NF XP18 458
Corrélation linéaire R^2	0,956	0,955	0,929	0,776
Coefficient d'accélération	0,61	7,70	18,91	27,29

Tableau IV. 4 : Cinétique de carbonatation naturelle en condition extérieure et accélérée selon trois protocoles en fonction de la carbonatation naturelle en condition intérieure et régressions linéaires (R^2).

A partir de l'ensemble des résultats, quatre points peuvent être énoncés :

- Une bonne corrélation

Avec les résultats obtenus, nous avons voulu apprécier une corrélation linéaire à partir des valeurs de cinétique naturelle en condition intérieure (K-Nat-Int). Pour cela, nous avons utilisé une

régression linéaire appréciée par le test du R^2 . Ce test est basé sur des considérations statistiques permettant d'évaluer l'interdépendance entre deux séries aléatoires. Il ressort de cette analyse statistique que globalement les corrélations sont respectées. En effet, en condition naturelle intérieure et pour les protocoles AFPC-AFREM et européen EN 12390-12, il y a une très bonne retranscription du phénomène de carbonatation naturelle en condition naturelle ($0,929 < R^2 < 0,956$). Il y a en revanche une perte de précision dans le cas du protocole accéléré français NF XP18 458 ($R^2 = 0,776$).

- **En condition naturelle**

En comparant les carbonatations naturelles selon les deux modes d'ambiance, on observe une forte corrélation ($R^2 = 0,956$) avec un ralentissement du phénomène en condition extérieure comparativement à la condition contrôlée intérieure (coefficient de ralentissement de 0,6). Cette différence a déjà été expliquée dans la première partie de ce chapitre. En condition intérieure, les paramètres environnementaux ($HR = 50\%$) sont dans la plage optimale pour un développement maximal de la carbonatation ($50\% \leq HR \leq 70\%$) [Parrott, 1987].

- **En conditions accélérés**

Comparativement à une carbonatation naturelle intérieure contrôlée, les protocoles de dégradation accélérée augmentent de manière significative l'impact de la carbonatation sur les matrices cimentaires étudiées. Nous rappelons encore une fois que notre travail s'inscrit dans un contexte de développement de bétons pour un usage en bâtiment. Au vu des résultats, l'accélération est de 7 à 27 fois plus élevée (cf. Tableau IV. 4). En détaillant chaque protocole, il ressort que pour notre application, le protocole français NF XP 18 458 semble trop sévère et peu discriminant pour des bétons de « qualité médiocre ». Concernant le protocole AFPC-AFREM, il présente un coefficient d'accélération de 19 (cf. Tableau IV. 4) permettant d'assurer une série expérimentale sur 28 jours. Ces résultats montrent que l'on a une bonne déclinaison de performance des bétons testés. En revanche, on ne retrouve pas la même discrimination observée dans le cas d'une dégradation naturelle (cf. Tableau IV. 1).

Malgré une cinétique d'accélération plus faible de l'ordre de 7,70 (cf. Tableau IV. 4), induisant un temps d'essai plus conséquent (70 jours), le protocole européen retranscrit parfaitement la classification des bétons établie lors d'une carbonatation naturelle. Le Tableau IV. 5 illustre ces conclusions relatives au protocole européen.

	Réf1	Réf2	CV30	FC30	FC50	LA40	MK20
Classement carbonatation naturelle (conditions contrôlées)	2*	1*	5	6	7	3	4
Classement carbonatation accélérée (EN 12390-12)	1	2	5	6	7	3	4

* La classement des deux bétons avec ciment Réf1 et Réf2 sont dans l'intervalle de conformité de l'essai

Tableau IV. 5 : Classements des différents compositions de l'étude en fonction de la carbonatation naturelle (conditions contrôlées) et accélérée (EN 12390-12).

- **Les leviers de l'accélération**

A partir de ces résultats et des diverses études disponibles dans la littérature, deux types de leviers sont identifiables afin qu'un matériau soit « performant » vis-à-vis de la carbonatation accélérée :

- Les paramètres environnementaux : la teneur en CO_2 et l'humidité relative (i) et l'aptitude au séchage du matériau lors de la phase de préconditionnement (ii),
- Les propriétés du matériau au travers de ses barrières physique (iii) et chimique (iv).

Dans cette partie, seule la teneur en CO_2 sera discutée (point i) car les trois autres (points ii, iii et iv) seront explicités par des études expérimentales spécifiques discutées dans le chapitre V.

Houst et Wittmann [Houst et Wittmann, 2007] ont montré que la profondeur de carbonatation est d'autant plus élevée que la durée de séchage est importante. Le degré de saturation en eau du béton associé à l'humidité relative de l'enceinte sont des paramètres nécessaires à la pénétration du dioxyde de carbone lors de l'essai de carbonatation accélérée. En effet, plus le séchage est important, plus la diffusion et la pénétration du CO_2 sont accélérées, entraînant l'augmentation de la cinétique de carbonatation. De même, on observe que l'augmentation du taux de CO_2 entraîne une augmentation de la cinétique de carbonatation. [Anstice et al., 2005], mettent en évidence un degré de carbonatation plus important pour des concentrations en CO_2 élevées. De même, [Hyvert, 2009 ; Hyvert et al., 2010] observent que la carbonatation des C-S-H est d'autant plus élevée que le niveau de pression partielle de CO_2 est important (50% pour [Thiery, 2005]). En effet, ils observent une formation de macroporosité associée au gel de silice due à la décomposition des C-S-H. Ceci est d'autant plus marqué que la matrice cimentaire possède des propriétés pouzzolaniques. Il est probable que cette hausse de cinétique de carbonatation, dans le cas des protocoles AFPC-AFREM et NF XP18 458 soit liée aux fortes pénétrations de CO_2 , qui engendre alors la décomposition des C-S-H. Comme cité ci-dessus, cette décomposition des C-S-H provoque une augmentation de la porosité [Baroghel-Bouny et al., 2004-c ; Thiery, 2005].

Synthèse

En se basant sur les cinétiques de carbonatation naturelle en condition contrôlée, deux points fondamentaux sont à mentionner :

- **Au niveau des matériaux**

La notion de béton de référence (formulé selon l'approche prescriptive) est très tendancieuse. En effet, si l'on veut qualifier une formule de béton sur un critère de performance, il faudra se référer à un matériau de référence. On a vu dans ce chapitre que trois bétons (Réf1, Réf2 et CV30) peuvent être considérés comme bétons de référence. Or, ces trois matériaux présentent des performances très différentes vis-à-vis de la carbonatation. Par conséquent, le choix du matériau de référence sera déterminant dans l'approche comparative pour qualifier un béton non conforme.

- **Au niveau des protocoles**

Dans le cadre de notre recherche sur le béton courant de bâtiment, il faut retenir que le protocole européen EN 12390-12 s'avère être le plus approprié. En effet, il conjugue une bonne représentativité vis-à-vis de la dégradation naturelle, une bonne discrimination des bétons dans un temps considéré comme raisonnable (70 jours). L'avantage du protocole AFPC-AFREM réside dans sa durée (deux jours de préconditionnement et 28 jours d'essai) mais ne reflète pas le classement obtenu en carbonatation naturelle. Le protocole français NF XP 18-458 est quant à lui trop sévère pour ce type de béton. Cette dernière procédure est plus adaptée pour les bétons à plus hautes performances.

V. Aspects prédictif et réglementaire

V.1 Contexte

Afin d'apprécier rapidement le comportement de différentes formulations vis-à-vis de la pénétration du CO_2 , des essais accélérés sont couramment mis en œuvre à l'échelle du laboratoire. Cependant, ces essais ne permettent pas de retranscrire fidèlement ce processus de dégradation à l'échelle d'une structure. En effet, la carbonatation naturelle est un processus différentiel très lent et ne donne que de très faibles profondeurs de pénétration pour des temps correspondant à celui d'un projet de recherche (trois ans). Dans ce cadre, pour estimer le temps nécessaire au CO_2 pour atteindre les armatures, un modèle de carbonatation calé sur nos résultats expérimentaux a été utilisé.

V.2 Hypothèses

Dans cette étude, la durée de vie de l'ouvrage est considéré comme le temps de pénétration du front de carbonatation au travers du béton d'enrobage jusqu'à l'armature. Lorsque ce front atteint les armatures, la diminution du pH de la solution interstitielle peut amorcer le phénomène de corrosion de l'armature. Même si l'amorçage de la corrosion de l'armature et la perte de portance de l'élément structural ne sont pas des phénomènes instantanés, nous considérerons que la durée de vie de l'ouvrage est le temps de contact entre la zone carbonatée et l'armature.

Selon les normes NF EN 206, l'Eurocode 0 et l'Eurocode 2 pour un usage en bâtiment, la classe d'exposition la plus représentative est la classe XC3 (corrosion induite par la carbonatation avec humidité modérée). Dans cette classe d'exposition, pour une classe structurelle S4, l'enrobage minimum qui nous servira de témoin de durée de vie est de 35mm ($C_{\min, \text{dur}} = 25\text{mm}$ et $\Delta C_{\text{dur}} = 10\text{mm}$).

V.3 Présentation du modèle

Le but de cette partie est d'évaluer la durée de vie de l'ouvrage avant que la corrosion de l'armature ne s'amorce. Autrement dit, nous allons évaluer la pénétration du front de CO_2 dans des conditions naturelles pour différents bétons pour une durée de 50 ans (durée de vie garantie pour un bâtiment). Nous confronterons aussi cette profondeur numériquement obtenue avec la valeur d'enrobage réglementairement déterminée à partir de l'Eurocode 2. Pour cela, nous avons choisi un modèle prédictif, calé sur nos résultats d'essais de carbonatation en condition naturelle. Ce modèle physique de carbonatation prend en compte les données de la microstructure et de la composition chimique des bétons [Bary et sellier, 2004 ; Baroghel-Bouny et al., 2004-b]. Le modèle utilisé, développé par [Hyvert et al., 2010] (cf. Eq IV- 2), est dépendant de la racine carrée du temps et de la pression partielle du CO_2 . Ainsi, il permet de prendre en compte la carbonatation des phases hydratées comme la Portlandite et les C-S-H.

$$X_c(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot D_{\text{CO}_2}^0 \cdot P_0 \cdot t}{R \cdot T \cdot \left(1 + \beta \cdot C_2 \cdot \left(\frac{P_0}{P_{\text{atm}}}\right)^n\right) \cdot \left(\frac{\varphi_p \cdot C_2}{n+1} \cdot \left(\frac{P_0}{P_{\text{atm}}}\right)^n + Q1\right)}} \quad \text{Eq IV- 2}$$

Les données d'entrée sont :

$D_{\text{CO}_2}^0$ (m^2/s) : le coefficient de diffusion de CO_2 en zone carbonatée à pression atmosphérique, dépendant de la porosité du matériau (paramètre calé sur nos résultats expérimentaux à l'aide de la méthode des moindres carrés),

P_0 (Pa) : la pression de CO_2 à la surface du béton,

t (s) : temps d'exposition,

R (J/mol/K) : constante universelle des gaz parfaits,

T (K) : la température,

β : paramètre de calage indépendant du matériau,

$C2$ (mol/l de pâte de ciment) : concentration initiale de calcium dans la pâte de ciment provenant des C-S-H,

P_{atm} (Pa) : la pression atmosphérique,

φ_p (l de pâte de ciment / l de béton) : la fraction volumique de pâte dans le béton,

n : paramètre indépendant de la composition du béton et de la nature du ciment (le paramètre n reflète l'affinité chimique des C-S-H à l'égard de la pression de CO_2),

$Q1$ (mol/l de pâte de ciment) : concentration initiale de calcium dans la pâte de ciment provenant de la Portlandite, AFt et AFm, calculée avec les compositions chimiques des ciments et la stœchiométrie,

$X_c(t)$ (m) : profondeur de carbonatation.

Les valeurs de $Q1$ et de $C2$ sont calculées à partir des équations suivantes :

$$Q1 = (CH + 4AFm + 6AFt) \times \varphi_p \quad \text{Eq IV- 3}$$

$$C2 = 1,65 \text{ C-S-H} \quad \text{Eq IV- 4}$$

Selon la méthodologie d'[Hyvert *et al.*, 2010] les valeurs des quantités d'hydrates n'ont pas été mesurées mais calculées grâce aux équations suivantes :

$$CH + 1,65 \text{ C-S-H} + 4AFm + 6AFt \text{ (ou } 3C_3AH_6) = \alpha \text{ CaO} \quad \text{Eq IV- 5}$$

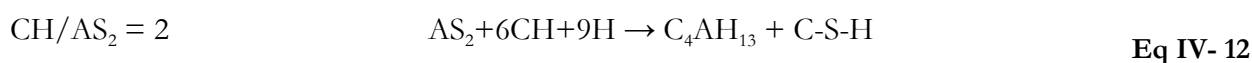
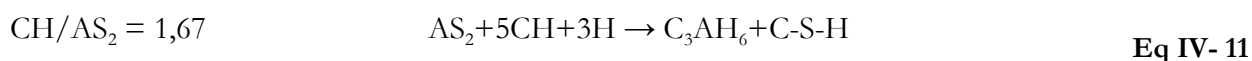
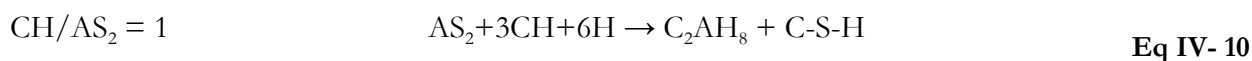
$$\text{C-S-H} = \alpha \text{ SiO}_2 \quad \text{Eq IV- 6}$$

$$2AFt \text{ (ou } 2C_3AH_6) + 2AFm = 2 \alpha \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad \text{Eq IV- 7}$$

$$3AFt \text{ (ou } 2C_3AH_6) + AFm = \alpha \text{ SO}_3 \quad \text{Eq IV- 8}$$

$$\alpha = 1 - \exp(-3,3 \times E/C) \quad \text{Eq IV- 9}$$

Les équations précédentes permettent de calculer les valeurs des hydrates formés lors de l'hydratation du ciment. Lorsque des additions minérales sont substituées au ciment, il est nécessaire de prendre en compte leurs propres réactions d'hydratation. Par exemple, dans le cas des systèmes substitués par du métakaolin (AS_2), nous avons couplé les équations précédentes (Eq IV- 5 à Eq IV- 9) avec les équations des réactions pouzzolaniques relatives au métakaolin [Murat et Bachiorrini, 1982] en présence de Portlandite (Eq IV- 10 à Eq IV- 12).



V.4 Limites du modèle

Les calculs présentés ci-dessus (Eq IV- 5 à Eq IV- 9) permettent d'évaluer la quantité d'hydrates globalement formés lors de l'hydratation du clinker. Cependant, ces calculs théoriques ne prennent pas en compte les interactions avec l'environnement extérieur (température,...) et considèrent que l'hydratation du clinker est la même pour tous les bétons. De même, concernant le calcul des hydrates issus des réactions des additions minérales (exemple des Eq IV- 10 à Eq IV- 12), les équations sont basées sur des systèmes simples (par exemple portlandite/métakaolin) sans prise en compte d'interactions possibles avec des anhydres ou d'autres hydrates issus du ciment. Par conséquent des améliorations sur les hypothèses de calculs devront être réalisées par la suite afin d'affiner les résultats obtenus. De même, il convient de rappeler que l'apparition de fissures n'a pas été prise en compte par ce modèle. Ce paramètre pourrait réduire la durée de vie des ouvrages soumis à de la carbonatation et mériterait ainsi d'être étudié.

V.5 Paramètres d'entrée utilisés dans notre étude

A partir de tous les éléments énoncés précédemment (résultats d'indicateurs de durabilité généraux, évolution de la carbonatation, hypothèses du modèle), le Tableau IV. 6 présente les données d'entrée du modèle prédictif en vue d'estimer la pénétration du front de carbonatation après une exposition naturelle de 50 ans. En effet, ce travail de thèse concerne uniquement les bétons formulés pour un usage courant pour le bâtiment. Selon l'Annexe nationale de l'Eurocode 0 (NF EN 1990 – Base de calcul des structures), nous rappelons que les bâtiments et les ouvrages de génie civil courants sont dimensionnés pour une durée d'utilisation de projet de 50 ans.

	Réf1	Réf2	CV30	FC30	FC50	LA40	MK20
$D_{CO_2}^0$	$15,33 \times 10^{-8}$	$32,80 \times 10^{-8}$	$32,50 \times 10^{-8}$	$40,81 \times 10^{-8}$	$210,43 \times 10^{-8}$	$20,50 \times 10^{-8}$	$31,12 \times 10^{-8}$
P_0	3039	3039	3039	3039	3039	3039	3039
R	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31
T	293	293	293	293	293	293	293
β	7,76	7,76	7,76	7,76	7,76	7,76	7,76
C2	1,47	1,47	1,36	1,01	0,71	1,43	1,41
P_{atm}	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
φ_p	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
n	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Q1	1,50	1,50	0,66	1,03	0,73	1,08	0,86

Tableau IV. 6 : Paramètres du modèle.

V.6 Résultats de la prédiction

La Figure IV. 10 présente l'évolution numérique de front de pénétration de carbonatation naturelle en fonction du temps.

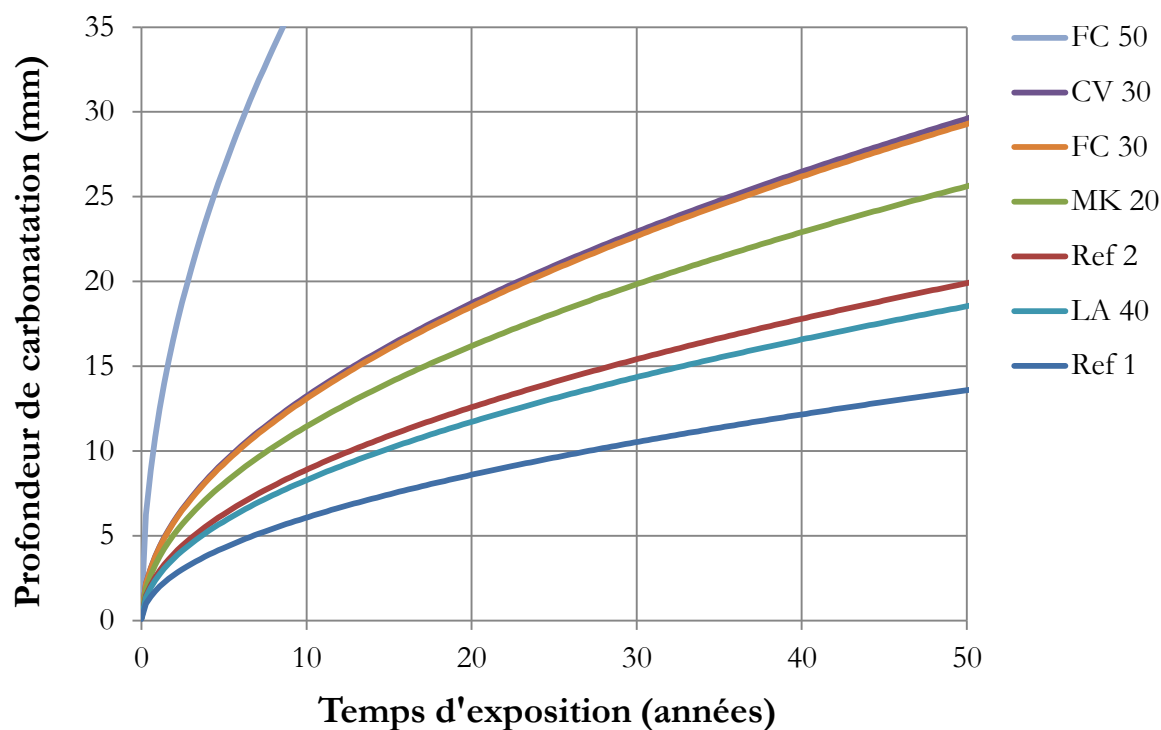


Figure IV. 10 : Application du modèle de carbonatation naturelle pour une durée de vie de 50 ans.

A partir de la Figure IV. 10, le Tableau IV. 7 récapitule les profondeurs de carbonatation après 50 ans d'exposition.

Enrobage réglementaire XC3	Matériaux	Réf1	Réf2	CV30	FC30	FC50	LA40	MK20
35 mm	Profondeur de carbonatation	13,6	19,9	29,2	29,6	>35,0	18,5	25,6

Tableau IV. 7 : Profondeur de carbonatation après 50 ans d'exposition en ambiance atmosphérique.

A partir de cette simulation calée sur nos résultats expérimentaux, on observe que trois bétons (Réf1, Réf2 et LA40) présentent des profondeurs inférieures à 20 mm après 50 ans. Pour trois bétons (CV30, MK20 et FC30), la pénétration n'atteint pas les 30 mm. En revanche, pour le béton FC50, les 35 mm de carbonatation sont atteints après 9 années d'exposition. En se référant à la valeur d'enrobage réglementaire (35mm), il ressort de cette simulation numérique qu'excepté le béton avec 50% de filler calcaire, tous les autres bétons sont qualifiés sur ce critère d'indicateur de durée de vie. Dans ce cas, l'approche performantielle utilisant un modèle prédictif permet de valider des bétons (FC30, LA40, MK20) qui dérogent à l'approche prescriptive de la norme NF EN 206.

VI. Conclusion générale

Ce chapitre avait pour objectif l'étude de la carbonatation des bétons conformes à l'approche prescriptive dite « référence » et des bétons non-conformes, en substituant à des taux importants une partie du ciment par des additions minérales. Des bétons non conformes, qui ne respectent pas la démarche prescriptive de la norme NF EN 206, ont ensuite été caractérisés puis comparés conformément au principe de l'équivalence de performances à des bétons formulés selon les prescriptions de la norme.

Du point de vue des matériaux, les caractérisations réalisées en carbonatation naturelle et accélérée des bétons ont permis de mettre en avant les bonnes performances en terme de résistance à la carbonatation des bétons contenant des additions potentiellement « réactives » (laitier, cendres volantes et métakaolin), comparativement aux bétons chimiquement « inertes » (FC30 et FC50).

De part sa bonne représentativité vis-à-vis de la dégradation naturelle, le protocole européen (EN 12390-12) s'avère être le plus approprié à la caractérisation de la carbonatation d'un béton courant de bâtiment par rapport aux deux autres protocoles d'essai étudiés (AFPC-AFREM, NF XP 18-458). Notons cependant que la durée d'essai de 70 jours contre 28 pour le protocole AFPC-AFREM peut constituer un sérieux frein à son utilisation dans le milieu industriel.

Les résultats ont également montré des différences de performance de carbonatation entre les bétons de référence (Réf1, Réf2, CV30). Le choix de ces bétons de référence constitue un élément important dans l'approche comparative pour qualifier un béton non conforme. Toutefois, il est possible d'affirmer que bien qu'ils ne soient pas conformes aux prescriptions de la norme NF EN 206, les bétons LA40 et MK20 se comportent au moins aussi bien qu'une composition de référence (Réf1, Réf2 ou CV30). Ainsi, si on considère le béton CV30 comme un béton de référence, les bétons non conformes du fait de leurs taux de substitution en métakaolin et/ou en laitier trop élevés se comportent nettement mieux qu'un béton de référence.

Chapitre V

**Investigations en relation avec la barrière
physique et la stabilité chimique de la matrice**

I. Introduction

En relation avec les propriétés de transferts (cf. Chapitre III) et les résultats de carbonatation (cf. Chapitre IV), des études complémentaires ont été menées afin de mieux appréhender les phénomènes engendrés par le changement de matrice cimentaire (mélange ciment et additions minérales).

Dans ce chapitre nous essayerons de corréler le comportement des différentes matrices étudiées vis-à-vis de la carbonatation (naturelle et accélérée) avec les propriétés physico-chimiques telles que :

- La barrière physique traduite par les corrélations entre les cinétiques de carbonatation (naturelle et accélérée) et les indicateurs généraux caractérisant le réseau poreux,
- La stabilité chimique traduite par l'étude des produits d'hydratation.

La Figure V. 1 synthétise les études d'approfondissement des connaissances sur les matrices à fort taux d'additions minérales. Ainsi, du point de vue de la barrière physique, on a étudié l'influence des propriétés de transfert (cf. Figure V. 1-a) et l'impact du préconditionnement des éprouvettes par séchage avant dégradation (cf. Figure V. 1-b). Par ailleurs, pour l'aspect barrière chimique, nous nous sommes focalisés sur les caractéristiques des matrices cimentaires (nature, composition et quantité d'hydrates) (cf. Figure V. 1-c).

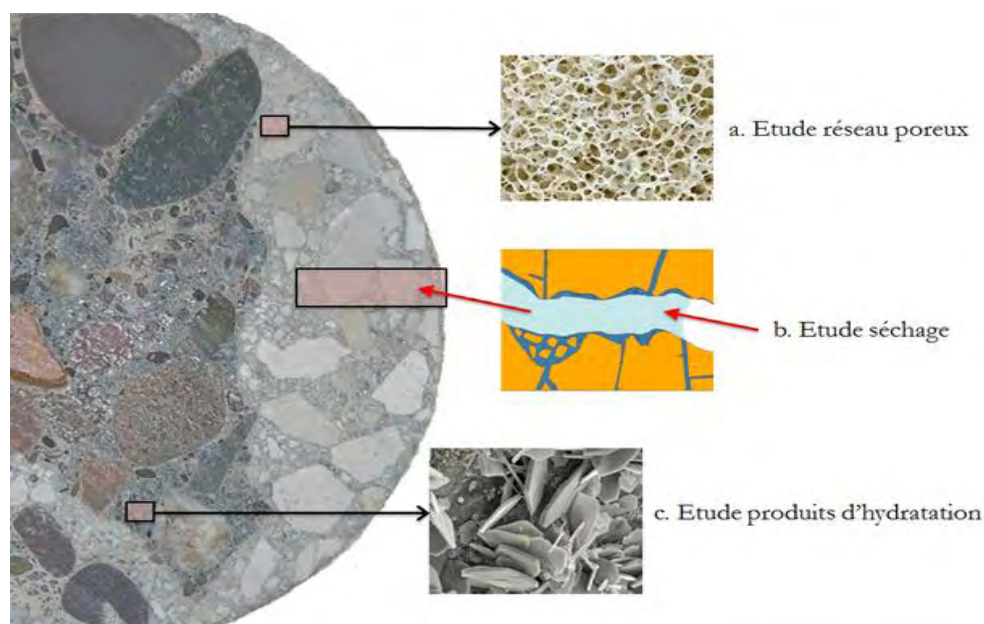


Figure V. 1 : Schématisation des études d'approfondissement.

II. Effet de la barrière physique de la matrice sur la carbonatation

Dans un environnement donné, la durabilité des bétons est fonction de la composition initiale (pétrographie des granulats et chimie de la matrice) ainsi que des caractéristiques de sa structure poreuse. D'un point de vue physique, le vieillissement d'une matrice est associé à la porosité ouverte et, plus particulièrement, à la porosité ouverte interconnectée qui permet une diffusion plus rapide des agents agressifs. En effet, si la porosité est le paramètre de premier ordre qui caractérise le béton, deux autres grandeurs physiques sont importantes : la perméabilité aux fluides et la diffusivité des agents extérieurs du matériau. Celles-ci sont considérées comme des indicateurs principaux de durabilité (cf. Chapitre III). Ils dépendent fortement du réseau poreux, de sa connectivité et de sa complexité ainsi que de l'humidité relative régnant en son sein.

Dans le but de comprendre et d'interpréter l'existence d'une éventuelle relation entre la carbonatation et la structure poreuse des bétons, nous avons procédé à une étude permettant d'apprécier d'éventuelles corrélations entre les indicateurs de durabilité, correspondant à la barrière physique de la matrice, et la carbonatation. On s'intéresse dans cette partie aux corrélations directes entre les résultats de carbonatation naturelle (en condition intérieure) et accélérée (suivant les trois protocoles) avec les indicateurs généraux, c'est-à-dire :

- la porosité accessible à l'eau (P_w),
- les propriétés d'absorption d'eau (Ab_{24h} et S),
- la perméabilité apparente à l'oxygène (K_a),
- le coefficient de migration des ions chlorure Cl^- (D_{nssm}).

II.1 Corrélation entre les cinétiques de carbonatations (naturelle et accélérée) et les indicateurs de durabilité généraux caractérisant le réseau poreux

Cette partie portera sur la confrontation de l'ensemble des cinétiques de carbonatation afin d'apprécier d'éventuelle relations directes entre les indicateurs de durabilité caractérisant la barrière physique des matériaux cimentaires et les profondeurs de carbonatation.

II.1.1 Corrélation des cinétiques de carbonatation avec la porosité accessible à l'eau

Une caractérisation approfondie du réseau poreux est donc nécessaire car la pénétration d'agents agressifs comme le dioxyde de carbone se fait via cette porosité ouverte. La Figure V. 2 présente les résultats de porosité accessible à l'eau P_w (%) en fonction des cinétiques de carbonatation (a : naturelle en condition intérieures ; b : accélérées suivant les trois protocoles) (voir Chapitre IV) dans le but de vérifier l'existence d'une corrélation.

D'après la Figure V. 2, l'analyse des cinétiques de carbonatation en fonction de la porosité accessible à l'eau, ne permet pas d'établir une corrélation simple et directe. En effet les bétons qui ont les plus faibles cinétiques de dégradation n'ont pas forcément les plus faibles porosités.

Cette absence de corrélation a déjà été mise en évidence par [Rozière, 2007 ; Younsi, 2011]. Ils expliquent cette tendance par le fait que la seule porosité ouverte ne peut pas permettre de prédire l'aptitude d'une matrice à faire face à la pénétration du dioxyde de carbone. En effet, la carbonatation met en jeu un enchaînement d'interactions physico-chimiques qui sont les transferts hydriques (séchage), transport diffusif ou convectif des ions Ca^{2+} de la solution interstitielle et la réaction chimique entre les ions Ca^{2+} et les ions CO_3^{2-} .

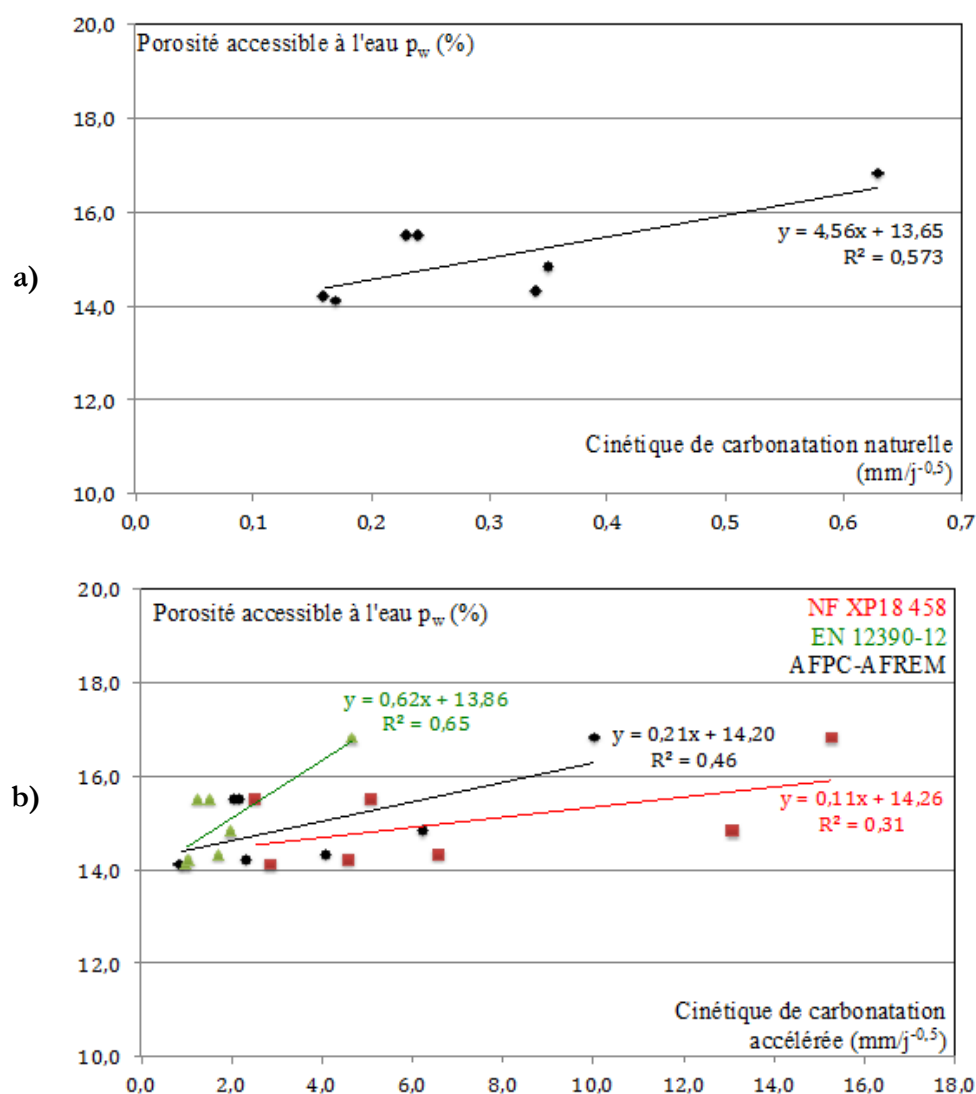


Figure V. 2 : Corrélation entre les cinétiques de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et la porosité accessible à l'eau.

II.1.2 Corrélation entre les cinétiques de carbonatation et les propriétés d'absorption du matériau (Ab_{24h} et S)

- Coefficients d'absorption à 24 heures (Ab_{24h})

Les agents agressifs extérieurs tels que le CO_2 pénètrent dans le béton grâce aux phénomènes de diffusion ou d'absorption ayant lieu à l'intérieur de la porosité. Dans cette partie, nous allons étudier l'influence des propriétés d'absorption capillaire sur la pénétration du CO_2 dans nos bétons et par conséquent sur leurs cinétiques de dégradation.

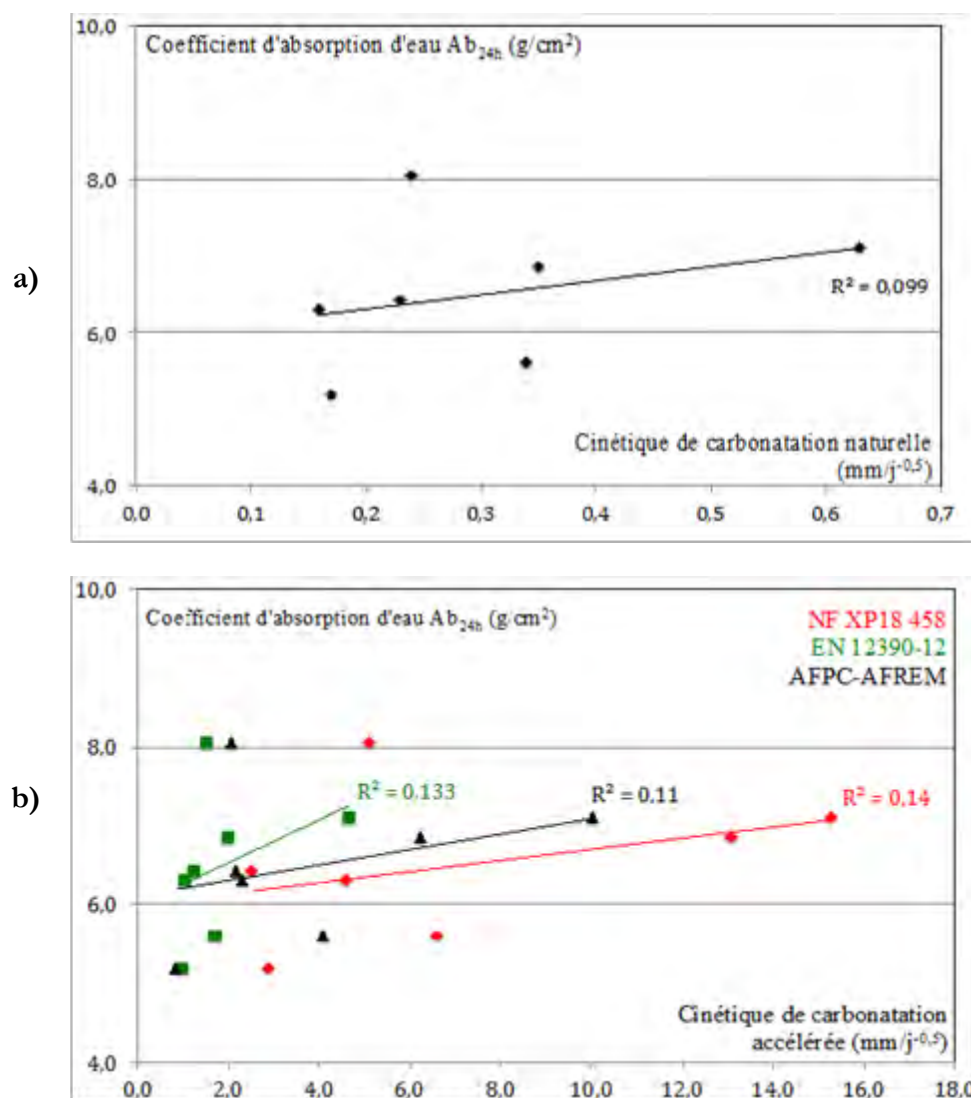


Figure V. 3 : Corrélation entre les cinétiques de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et le coefficient d'absorption capillaire à 24 heures.

On observe d'après la Figure V. 3, aucune corrélation simple et directe entre les cinétiques de carbonatation (naturelle et accélérées) et les coefficients d'absorption capillaire à 24 heures. Cette tendance est autant valable pour une dégradation naturelle que pour les dégradations accélérées.

Des travaux similaires [De Schutter *et al*, 2004] montrent que la profondeur de carbonatation augmente avec le coefficient d'absorption capillaire, quel que soit le type de béton. Mais ils montrent par ailleurs que pour les mêmes formulations, le coefficient mesuré à 1 heure, présente des résultats très différents. Cela s'explique par le fait que la pénétration du CO_2 dans le béton dépend de l'état d'humidité du matériau, qui peut ne pas avoir d'influence sur le coefficient d'absorption d'eau à 1 heure, puisque la mesure d'absorption capillaire ne caractérise que les plus gros pores capillaires.

On peut donc conclure que cette mesure d'absorption capillaire ne renseigne que pour une carbonatation de béton dont les taux de saturation internes sont voisins. Dans notre étude, il est important de rappeler que ce taux de saturation interne est très lié au mode de préconditionnement avant l'exposition à la carbonatation.

- **Sorptivité (S)**

A partir des résultats d'évaluation du coefficient d'absorption d'eau en fonction de la racine carré du temps, nous avons pu corréler la sorptivité représentant la vitesse d'absorption aux cinétiques de carbonatation (a : naturelle en conditions intérieures ; b : accélérées suivant les trois protocoles). La Figure V. 4 présente ces corrélations pour les bétons de l'étude.

D'après la Figure V. 4, nous n'observons aucune corrélation notable, entre les cinétiques de carbonatation et la sorptivité, quelles que soient les conditions d'exposition. Cette absence de corrélation s'explique de la même façon que dans la partie concernant l'absorption capillaire (Ab_{24h}).

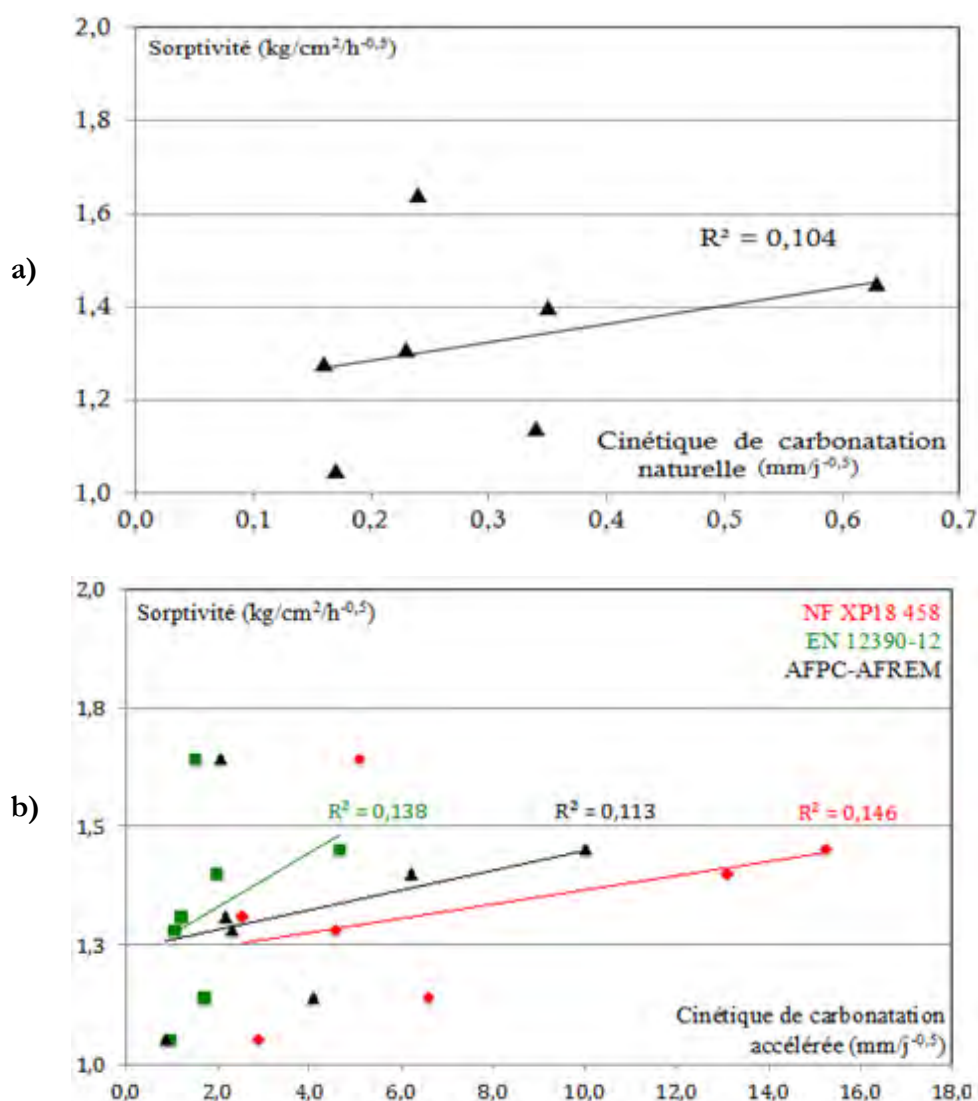


Figure V. 4 : Corrélation entre les cinétiques de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et la sorptivité (S).

II.1.3 Corrélation des cinétiques de carbonatation avec la perméabilité apparente

La perméabilité d'un matériau va nous renseigner sur la complexité du réseau poral (tortuosité et connectivité). Dans le but de vérifier cette éventuelle relation entre la perméabilité et l'intrusion de CO_2 , nous avons évalué la corrélation qu'il peut exister entre les cinétiques de carbonatation et la perméabilité apparente mesurée pour une pression d'essai de 0,2 Bar (cf. Figure V. 5).

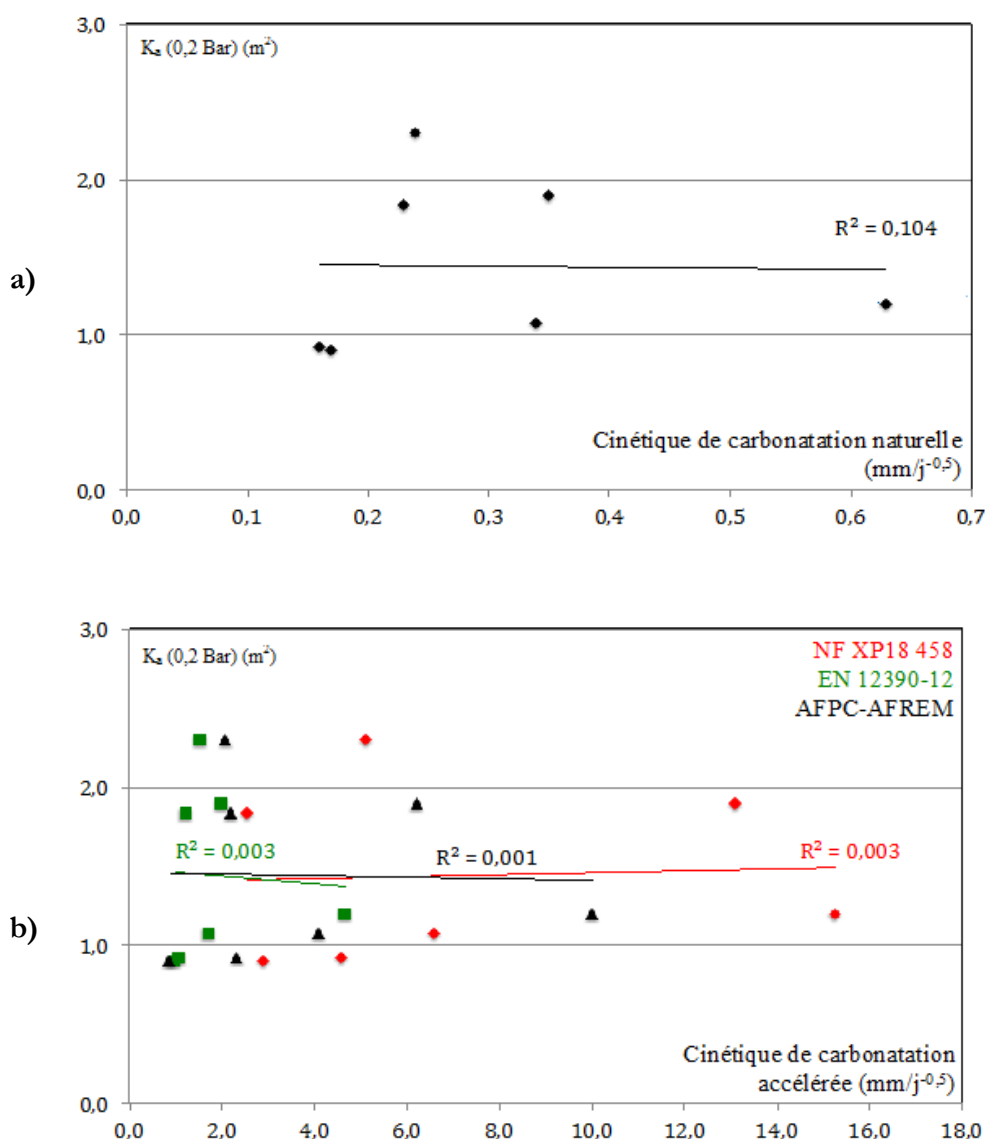


Figure V. 5 : Corrélation entre les cinétiques de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et la perméabilité apparente (k_a) mesurée à 2 Bars de pression d'essai.

La Figure V. 5 montre qu'il n'y a pas de corrélation entre les cinétiques de carbonatation des échantillons et leur perméabilité apparente. Cette absence de corrélation traduit le fait que le transport des espèces chimiques tel que le CO_2 est essentiellement dû à des différences de concentration et non de pression. Cette dégradation s'apparente donc à de la diffusion plutôt qu'à de la perméation. Ce résultat est en accord avec ceux de [Assié, 2004 ; Rozière, 2007]. En revanche, ce type d'essai peut fournir des informations sur l'aptitude d'un gaz comme le CO_2 à atteindre les armatures au cœur du béton. Cependant, à cause d'une modification des réseaux poreux engendrée par la carbonatation (colmatage de la porosité par le carbonate de calcium), la perméabilité au gaz ne peut pas être un indicateur fiable de ce point de vue [Swenson et Sereida, 1968 ; Moorehead, 1986].

II.1.4 Corrélation entre les cinétiques de carbonatation et le coefficient de migration des ions chlorure

La Figure V. 6 présente les résultats de coefficient de migration des ions chlorure (D_{nssm}) en fonction des cinétiques de carbonatation (a : naturelle en conditions intérieures ; b : accélérées suivant les trois protocoles) dans le but d'apprécier l'existence d'une éventuelle corrélation.

D'après l'observation faite sur la Figure V. 6, il apparait une meilleure corrélation entre les cinétiques de carbonatation (naturelle et accélérées) et l'indicateur étudié dans ce paragraphe. Cette meilleure corrélation entre les deux paramètres peut s'expliquer par un mode de transport commun de ces deux processus dans le béton : phénomène diffusif. D'après certaines études [Papadakis et al., 1991 ; Baroghel-Bouny et al., 2004-b], le coefficient de diffusion du CO_2 dans le béton dépend d'une part de la structure poreuse et d'autre part de l'humidité relative du béton, tous deux conditionnés par l'avancement de la réaction chimique de carbonatation.

Parallèlement, [Assié, 2004] met aussi en évidence une bonne corrélation entre le coefficient de migration effectif des ions chlorure (milieu saturé en régime permanent) et la cinétique de carbonatation accélérée (protocole AFPC-AFREM), pour des bétons autoplaçants.

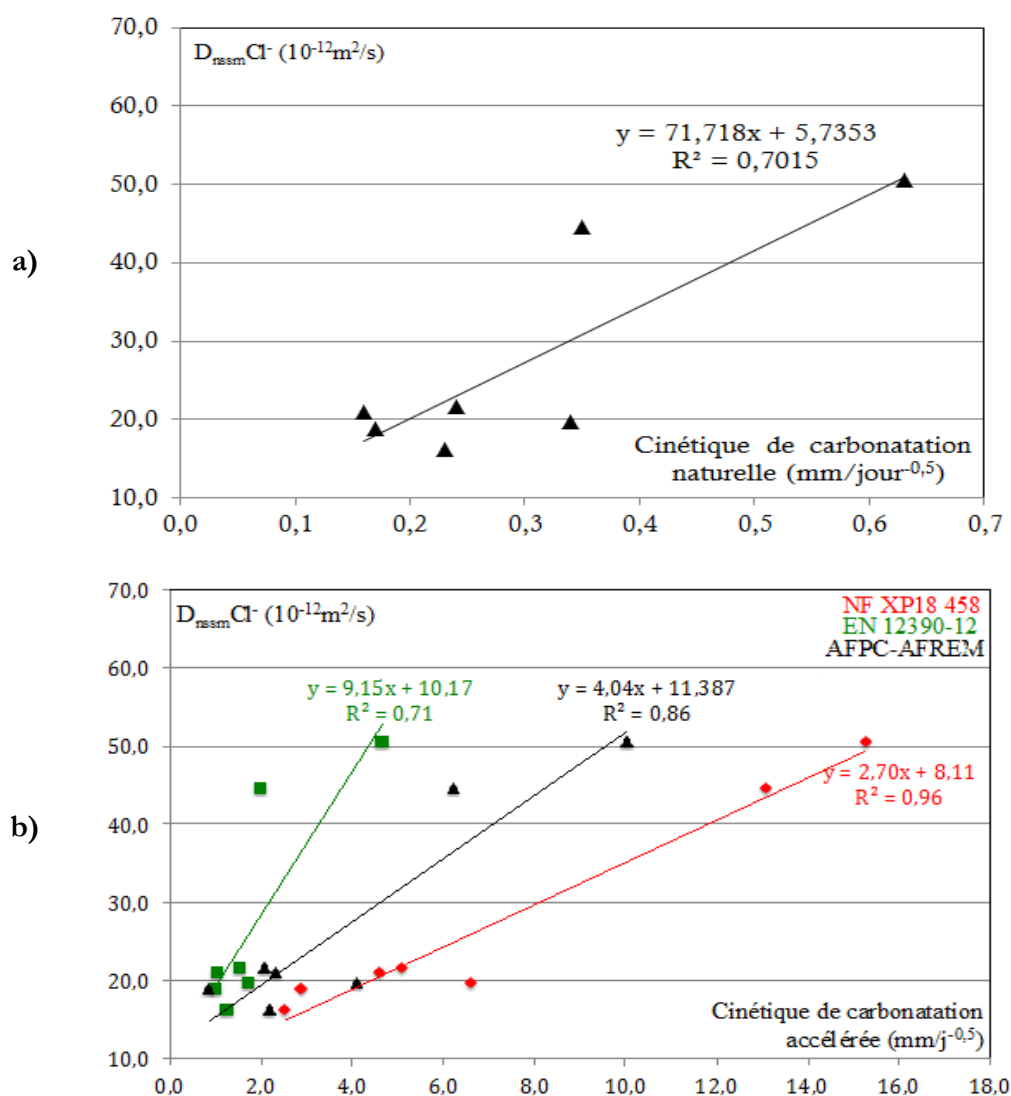


Figure V. 6 : Corrélation entre les cinétiques de dégradation
(a : naturelle ; b : accélérées) et le coefficient de migration des ions
 Cl^- (D_{nssm}).

II.2 Analyse de la pertinence des indicateurs étudiés sur la carbonatation des bétons

Dans cette partie, les cinétiques des carbonatations ont été corrélées avec les indicateurs caractérisant physiquement le réseau poreux d'une matrice cimentaire. Cette étude a été menée dans le but d'évaluer la capacité physique d'une matrice vis-à-vis d'une dégradation naturelle ou accélérée. La Figure V. 7 présente un récapitulatif succinct des coefficients de corrélation entre les cinétiques de carbonatation (naturelle et accélérées) et les indicateurs de durabilité généraux caractérisant le réseau poreux.

Au vu de ces résultats, on remarque que les corrélations semblent acceptables dans le cas d'essai de diffusion des ions chlorures. Cependant, aucune corrélation n'est observée en comparant les cinétiques de carbonatation avec les essais de porosité, d'absorption et de perméabilité. Cela pourrait être dû au fait que les deux essais ont un mode de transport des ions dans le béton commun : mode diffusif.

Cette absence de corrélation entre les cinétiques de carbonatation et l'absorption capillaire, paraît logique. En effet, ces deux mesures traduisent l'intrusion d'eau dans le béton par des mécanismes de transfert différents (gradient de concentration et mécanisme capillaire). De même, la mauvaise corrélation pour l'essai de perméabilité peut probablement être attribuée au fait que le transport des espèces chimiques est dû à des différences de concentration et non de pression.

Enfin, concernant la porosité, on constate une sensible corrélation de cette mesure par rapport à la cinétique de carbonatation. En effet, si la relation entre cinétique de carbonatation et porosité de la matrice n'est pas toujours claire, c'est que le processus de carbonatation est dépendant aussi de la taille des pores, de la composition chimique, et en particulier de la quantité de Portlandite disponible de la matrice. Il est à noter que la porosité est considérée comme un paramètre important pris en compte par de nombreux modèles de carbonatation [Papadakis *et al.*, 1991 ; Thiéry *et al.*, 2004].

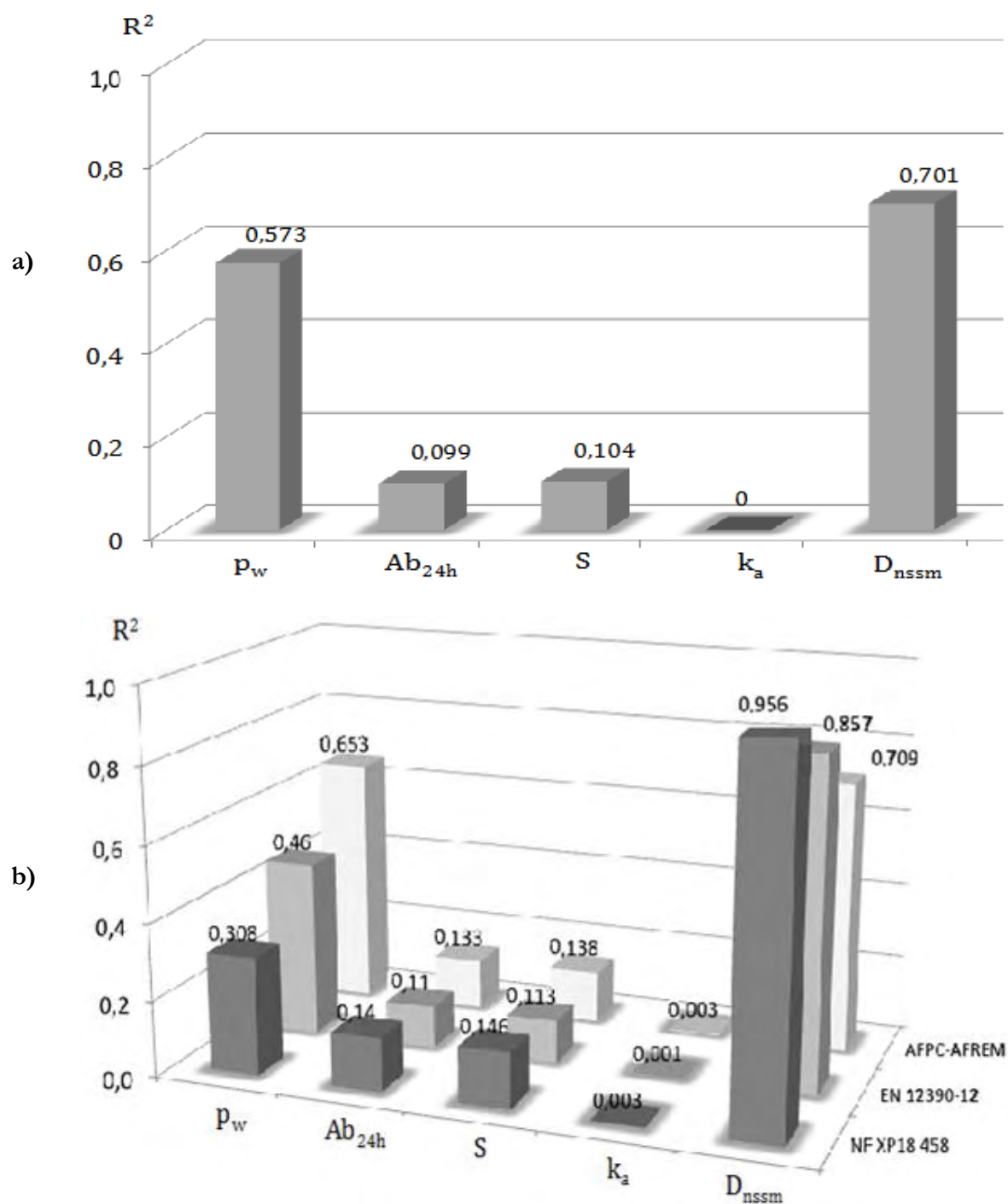


Figure V. 7 : Corrélation selon le test du R^2 entre la cinétique de dégradation (a : naturelle ; b : accélérées) et les indicateurs de durabilité généraux caractérisant les réseau poreux.

II.3 Influence du préconditionnement sur la pénétration du CO₂ en condition de dégradation accélérée

Dans le paragraphe précédent, on a observé que les propriétés de diffusivité des matériaux étaient celles qui se corrélaient le mieux avec la cinétique de carbonatation. Il ressort donc de cette analyse que le CO₂ pénétrera plus ou moins aisément si l'accès au réseau poreux est facilité.

En analysant les protocoles accélérés, un des leviers de l'accélération consiste à faire un préconditionnement de l'éprouvette par séchage avant la dégradation. Afin de retirer partiellement l'eau contenue dans la porosité ouverte et aussi faciliter le développement de la carbonatation (pénétration du CO₂ et présence d'eau pour alimenter la réaction avec les phases hydratées de la matrice), différents modes de préconditionnement sont employés, faisant varier la température et le temps de séchage.

L'objectif principal de ce paragraphe est de mettre en évidence le front de séchage dû aux différents préconditionnements des trois essais accélérés (AFPC-AFREM, NF XP P 18-458, EN 12390-12). Pour cela, des essais d'imbibition d'une solution chlorée sur quatre bétons ont été réalisés : le béton Réf1 et trois autres bétons à fort dosage en additions minérales : nous avons choisi deux formulations incorporant des additions chimiquement actives (LA40 et MK20) et une formulation avec une addition inerte (FC30). Les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude sont rappelés dans le Tableau V. 1.

Mode opératoire	Préconditionnement avant dégradation
NF XP P 18-458	14 jours à 45 (°C), HR : 65%
AFPC-AFREM	2 jours à 40 (°C), HR : 65%
EN 12390-12	14 jours à 20 (°C), HR : 55%

Tableau V. 1 : Récapitulatif des essais de dégradation accélérée

Suite à la phase de séchage, une solution de NaCl est utilisée dans le but de réaliser une imbibition du matériau, afin de révéler le front de séchage qui sera mis en évidence par pulvérisation d'une solution de nitrate d'argent (AgNO₃).

La Figure V. 8 présente les valeurs moyennes du front de chlorures révélé par pulvérisation d'AgNO₃ (mm) et les pertes de masse (%) des échantillons ayant subi les préconditionnements (a : NF XP P 18-458 ; b : AFPC-AFREM ; c : EN 12390-12).

Au vu de ces résultats, dans un premier temps, nous constatons un front de chlorures et une perte de masse plus importante dans le cas du protocole NF XP P 18-458. Ce résultat s'explique par le fait qu'une augmentation importante du temps de séchage conduit à un accroissement du front de pénétration des chlorures. Cet essai a permis de confirmer encore une fois, l'influence de l'humidité relative dans les pores du béton sur le processus de dégradation. Par ailleurs, si l'on s'intéresse aux pertes de masse des protocoles AFPC-AFREM et EN 12390-12, on note des valeurs comparables entre les échantillons séchés à 40 °C pendant 2 jours et ceux stockés en chambre climatique pendant 14 jours. En effet, les échantillons préconditionnées conformément aux protocoles AFPC-AFREM et EN 12390-12, présentent des pertes de masse d'environ 2% par rapport à leur masse initiale. De plus, dans le cas de ces deux protocoles, on observe les fronts de pénétration des chlorures de l'ordre de 2 à 7 mm, tandis que les fronts de chlorures mesurés dans le cas du protocole NF XP P 18-458 sont de l'ordre de 7 à 20 mm.

On constate aussi que la dispersion sur le front de chlorures est plus importante dans le cas d'un séchage plus sévère (NF XP P 18-458), à certains endroits la zone de virage varie de 3 mm après 14 jours de séchage en étuve à 45 °C. Ce comportement s'explique par le fait qu'un séchage plus important affecte, dans un premier temps, les plus gros pores. Le séchage étant plus sévère sous l'effet de la température, il est possible que les différences de cinétiques de séchage, entre des pores de différents diamètres, soient amplifiées et que le front de séchage soit plus irrégulier. Les chemins préférentiels et notamment les interfaces pâte/granulats ayant une porosité plus forte et représentant des zones sensibles pour toute attaque d'agent agressif, peuvent être séchés très rapidement tandis que pour d'autres pores de plus faible diamètre, l'équilibre n'est toujours pas atteint.

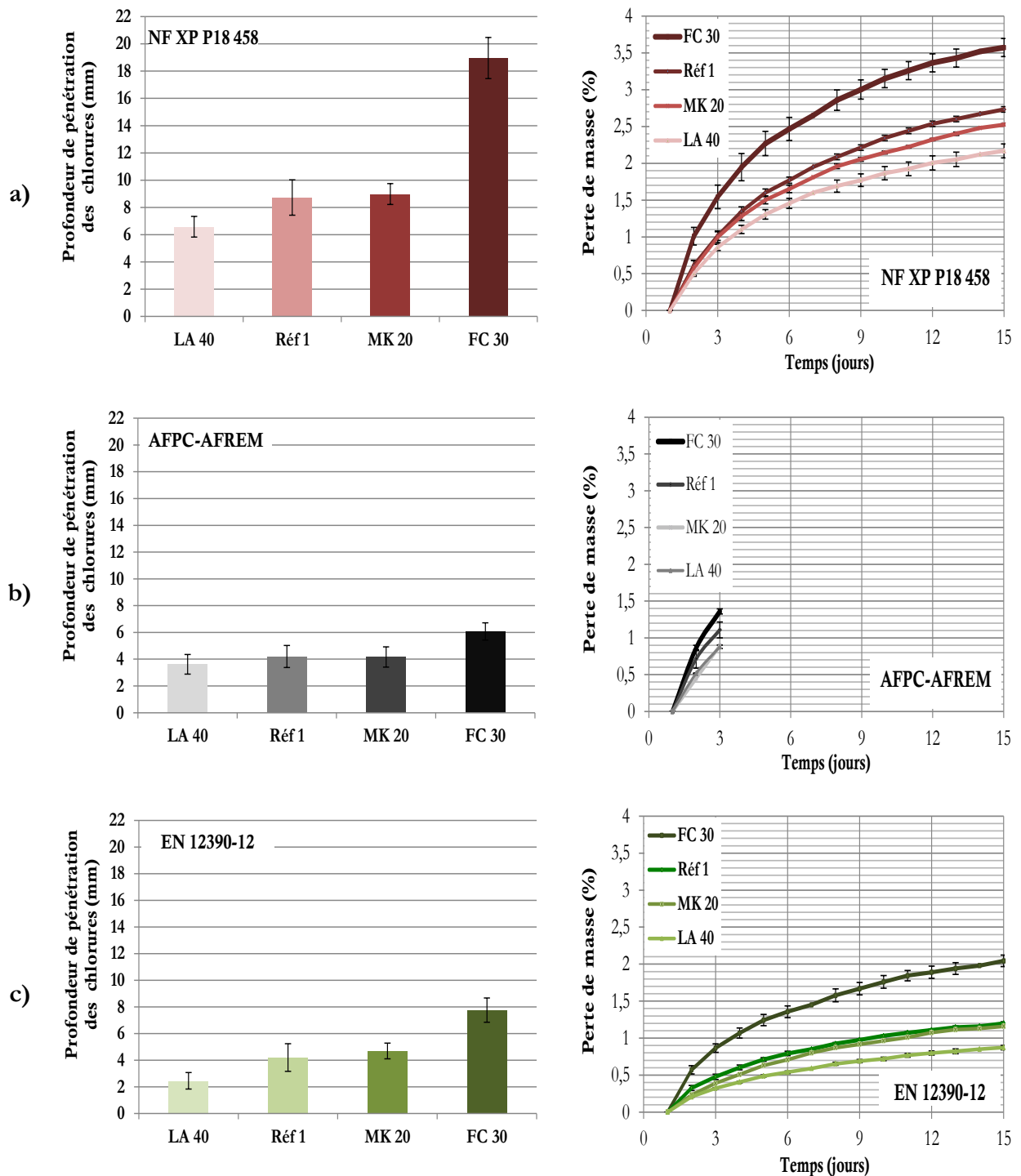


Figure V. 8 : Profondeur moyenne et dispersion du front de pénétration des chlorures et perte de masse en fonction du temps (a : NF XP P 18 458 ; b : AFPC-AFREM ; c : EN 12390-12).

D'autre part, les évolutions de la perte de masse confortent l'idée selon laquelle les bétons LA40 et MK20 ont une microstructure plus dense. En effet, l'incorporation des additions minérales potentiellement réactives dans une matrice cimentaire engendre une modification de la géométrie de porosité (porosité plus fine, tortuosité, constrictivité) : le laitier de haut-fourneau ou le métakaolin ayant respectivement des caractères hydraulique latent ou pouzzolanique contribuent à

la production d'une quantité supplémentaire de C-S-H [Schwarz et al., 2008] qui segmente les pores capillaires en réduisant leurs dimensions [Richardson, 1990]. Dans le cas du béton FC30, il semble que l'augmentation de la perte de masse soit liée au manque d'hydrates formés.

II.4 Synthèse

Ces travaux ont été menés dans le but d'évaluer la capacité physique des bétons vis-à-vis de la carbonatation naturelle ou accélérée. Pour cela, les trois principaux mécanismes des transferts de fluides telles que la perméation, la diffusion et l'absorption ont été caractérisés par le biais d'indicateurs de durabilité généraux tels que la porosité accessible à l'eau, l'absorption d'eau par capillarité, la perméabilité aux gaz, et le coefficient de diffusion des chlorures. En effet, la cinétique de carbonatation n'est pas un critère d'évaluation courant, ni un moyen de mesure rapide pour contrôler la qualité d'un béton. C'est la raison pour laquelle nous avons examiné la possibilité d'établir des corrélations avec des caractéristiques plus classiques, telle la porosité accessible à l'eau, l'absorption d'eau ou le coefficient de diffusion des chlorures. Toutefois, à l'exception de la cinétique de diffusion qui pilote à la fois le processus de carbonatation et le coefficient de diffusion des chlorures, aucune corrélation simple ne se dégage de la comparaison entre le phénomène de carbonatation (naturelle ou accélérée) des bétons étudiés et leurs propriétés de transport.

Pour conclure, dans le cas des bétons de bâtiments, une simple détermination de la barrière physique de matrice ne suffit pas à nous renseigner sur la résistance à la carbonatation, d'autres investigations plus microstructurales sont nécessaires. C'est pourquoi, dans la suite de ce développement, les investigations vont s'orienter vers un approfondissement de la quantification des phases hydratées mesurée par l'analyse thermogravimétrique.

III. Effet de la stabilité chimique de la matrice sur la carbonatation

Dans la partie précédente, nous avons constaté une absence ou une faiblesse de corrélation entre les caractéristiques physiques de la matrice et la carbonatation. Il s'avère que les aspects de barrière physique ne semblent pas être la caractéristique essentielle qui pourrait expliquer la cinétique de carbonatation. C'est la raison pour laquelle la contribution chimique a aussi été évaluée. Cette contribution est principalement due à la réaction chimique entre l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et le dioxyde de carbone (cf. chapitre I Etat de l'art, § IV.2.1.1).

Autrement dit, la Portlandite freine le front de propagation de la carbonatation en jouant le rôle de composé tampon.

L'objectif principal de cette partie est de vérifier l'existence d'une éventuelle relation entre la carbonatation et la stabilité chimique des bétons. L'étude est divisée en deux parties portant respectivement sur la caractérisation de la microstructure des matrices cimentaires et la quantification des phases hydratées présentes dans ces matrices. Nous nous intéresserons uniquement à la carbonatation naturelle.

III.1 Corrélation entre les cinétiques de carbonatation et l'indicateur traduisant la stabilité chimique : la teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La quantité de Portlandite du béton est un paramètre essentiel pour comprendre les mécanismes de carbonatation [Baroghel-Bouny, 2004-a] et cet indicateur est souvent une donnée d'entrée majeure dans les modèles de prédiction [Papadakis et al., 1989]. La Figure V. 9 présente la corrélation entre la cinétique de carbonatation naturelle et les teneurs en Portlandite pour l'ensemble des bétons d'étude. La corrélation s'est faite sur les deux valeurs de teneur en CH :

- valeur brute en kg/m^3 de béton (représentée par des losanges),
- valeur en kg/m^3 de béton ramenée à la quantité de ciment (représentée par des carrés).

En regardant la Figure V. 9, on ne constate aucune corrélation simple et directe montrant une relation de cause à effet entre la teneur en Portlandite de la matrice et la cinétique de carbonatation. La quantité seule de Portlandite (principal produit carbonatable) ne peut pas permettre de prédire le comportement d'une matrice à faire face à la pénétration du dioxyde de carbone. Il est à noter que la Portlandite est la phase qui se carbonate le plus rapidement, même si les autres composés hydratés, aluminates et silicates de calcium, sont aussi sensibles à l'attaque par le dioxyde de carbone et donnent également du carbonate de calcium.

En outre, si on constate une absence de corrélation entre les cinétiques de carbonatation et la teneur en Portlandite, c'est que la carbonatation dépend aussi des caractéristiques du réseau poreux que sont le volume poreux de la matrice cimentaire, la dimension de ces pores, la tortuosité et la connectivité du réseau poreux (barrière physique) [Thiery, 2005]. Cette absence de corrélation a déjà été mise en évidence par [Younsi, 2011 ; Bucher, 2015].

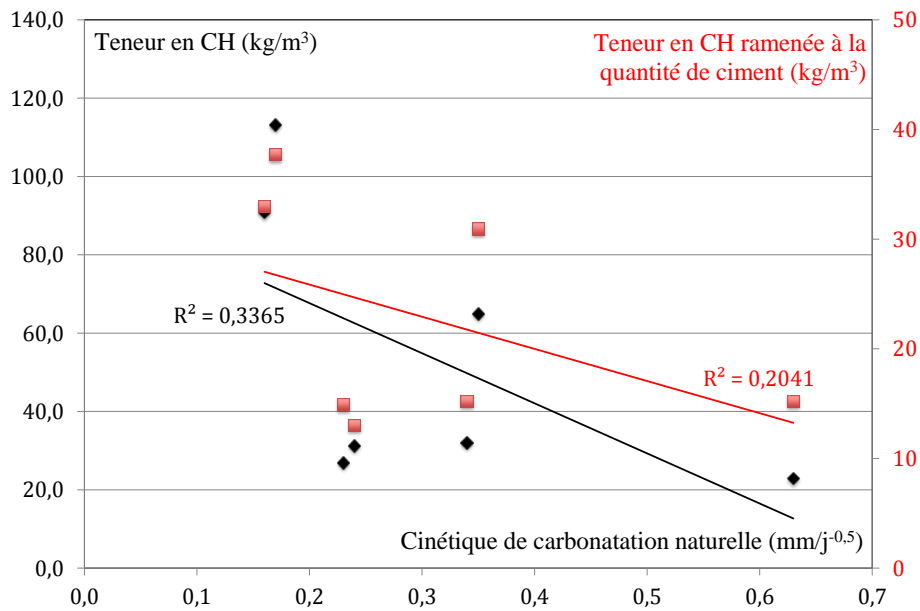


Figure V. 9 : Corrélation entre la cinétique de carbonatation naturelle et les teneurs en Portlandite.

III.2 Corrélation entre les cinétiques de carbonatation et les caractéristiques de composition des matrices cimentaires

D'après la Figure V. 9, aucune corrélation simple et directe ne se dégage de la comparaison entre la cinétique de carbonatation naturelle et la teneur en Portlandite. Il faut, donc aller chercher des réponses au niveau de la qualité et de la quantité des hydrates formés dans ces différentes matrices pour chercher une explication à cette absence de corrélation.

Dans cette partie, nous apporterons des précisions sur la minéralogie du matériau au travers de la quantité des phases formées par la réaction d'hydratation du ciment. Dans ce cadre, des essais thermogravimétriques (ATG) ont été faits afin de réaliser une comparaison relative et approximative de la quantité de C-S-H et d'aluminates de calcium hydratés par une comparaison de surface (protocole de quantification détaillé par la suite).

Comme indiqué ci-dessus, l'emploi de l'analyse thermogravimétrique (ATG) va permettre d'approfondir la qualification et la quantification des phases hydratées au travers de leur décomposition avec l'élévation de la température. On pense en particulier à la Portlandite qui est un des principaux produits carbonatables et aux silicates de calcium hydratés (C-S-H) qui confèrent au matériau ses performances à l'état durci. Cette analyse permet d'approcher les quantités globales d'hydrates du matériau. De plus, il est possible, moyennant certaines hypothèses, d'estimer une quantité de C-S-H et d'aluminates de calcium hydratés à partir de la courbe de perte de masse dérivée par le temps.

Dans notre étude, les teneurs en Portlandite des échantillons étudiés ont été mesurées par ATG (cf. chapitre II § VI.1.4). A l'aide de la dérivée de la courbe d'ATG, nous avons quantifié les phases hydratées comme les C-S-H, les silico-aluminates de calcium hydratés (C-A-S-H) et les aluminates de calcium hydratés (C-A-H). L'estimation de la quantité d'hydrates globale basée sur la méthode de Klimesch [Klimesch, 1997], consiste à dire que la perte d'eau des C-S-H ou des C-A-S-H se situe entre 100 et 200°C et celle des C-A-H entre 200 et 400°C. Une quantification relative par mesure de surface de la courbe dérivée d'ATG est effectuée, puis les deux types d'hydrates sont séparés par une coupe franche en deux zones. Une première zone entre 100 et 200°C établit une quantité relative des C-S-H ou des C-A-S-H, puis une deuxième entre 200 et 400°C distingue une quantité relative des C-A-H. Cependant, il est à noter que cette quantification relative par mesure de surface ne sert qu'à faire une comparaison des différentes formulations entre elles et ne donne pas de données quantitatives.

Les essais thermogravimétriques permettent aussi d'informer sur la teneur en eau liée chimiquement aux hydrates, obtenue en utilisant les pertes de masse mesurées par ATG. Cette donnée permet notamment d'estimer le degré d'hydratation des mélanges.

Dans cette partie nous avons donc choisi de nous focaliser dans un premier temps sur les résultats des mesures de teneur en eau liée chimiquement aux hydrates. Dans un second temps seront présentés les variations des teneurs en Portlandite, en C-S-H et en aluminates de calcium hydratés (C-A-S-H) en fonction de la nature des liants composant les bétons testés (Tableau V. 2).

	Réf1	Réf2	CV30	FC30	FC50	LA40	MK20
Quantité d'eau chimiquement liée [kg/m³]*	78,0	72,7	45,0	54,0	31,0	44,5	70,5
Teneur en Ca(OH)₂ [kg/m³]	113,1	90,8	31,9	64,9	22,8	26,8	31,2
Quantité relative de C-S-H ** [unité arbitraire massique /m³]	65,7	63,3	28,8	37,9	19,9	33,3	56,4
Quantité relative de C-A-S-H ** [unité arbitraire massique /m³]	23,5	26,1	25,9	20,7	16,8	33,6	36,4
CH/C-S-H	1,74	1,44	1,10	1,71	1,14	0,80	0,55

* Valeur déterminée par la courbe dérivée dTG(°)/dt entre 105 et 450°C. La CH n'est pas décomptée dans cette valeur.

** Quantité relative déterminée par méthode de la déconvolution à partir de la courbe dTG/dt [Cassagnabère, 2009].

Tableau V. 2 : Informations sur la phase hydratée des bétons d'étude obtenues par l'intermédiaire des analyses thermiques.

- **Teneur en eau liée chimiquement aux hydrates**

D'après le Tableau V. 2, les bétons Réf1, Réf2 et MK20 présentent une teneur en eau liée un peu plus élevée que celle des autres bétons, ce qui va dans le même sens que les résultats de la quantité relative des C-S-H. [Cassagnabère *et al.*, 2009] montrent que la substitution de ciment par du métakaolin modifie la microstructure des hydrates et en particulier celle des C-S-H, et par conséquent la densification de la matrice hydratée est augmentée. Ceci aura pour conséquence une augmentation de la teneur en eau liée chimiquement aux hydrates [Sereda *et al.*, 1980]. En effet, la détermination de la quantité l'eau liée entrant dans la composition des hydrates permet d'estimer le degré d'hydratation de nos mélanges. Ainsi, plus la quantité d'eau liée totale est importante et plus le degré d'hydratation de nos systèmes est important [Buffo-Lacarriere, 2007]. Il est à noter que la vitesse de carbonatation est considérablement influencée par l'hydratation du ciment [Bier, 1986 ; Atiç, 2003].

Dans le but de vérifier l'existence d'une corrélation, la Figure V. 10 présente les résultats de quantité d'eau chimiquement liée aux hydrates en fonction de la cinétique de carbonatation naturelle en condition intérieure.

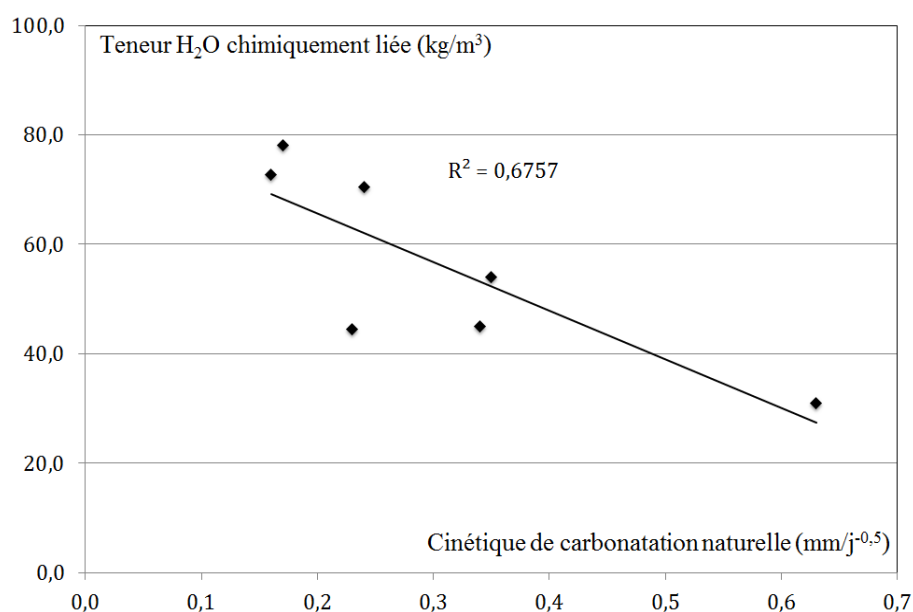


Figure V. 10 : Corrélation entre la cinétique de carbonatation naturelle et les teneurs en eau chimiquement liée.

D'après la Figure V. 10, il est difficile de dégager une corrélation directe entre les cinétiques de carbonatation des échantillons et leur teneur en eau liée.

- **Teneurs en C-S-H, C-A-S-H et le rapport CH/C-S-H**

Le travail de [Morandeau et al., 2014] a permis de mieux comprendre l'effet de la nature des hydrates sur le processus de carbonatation. Ils observent que les principaux hydrates carbonatables, tels que la Portlandite et les C-S-H sont capables de ralentir la propagation de la carbonatation. Cependant, [Glasser et Matschi, 2007] mettent en évidence que la capacité de ces deux hydrates à ralentir la propagation de la carbonatation est variable et le pouvoir tampon de la Portlandite prend le pas sur le celui des C-S-H. De même, Drouet [Drouet, 2010] propose le rapport CH/C-S-H pour évaluer la capacité d'une matrice à résister à la carbonatation. D'après l'auteur, ce rapport permet de quantifier de manière comparative, la variation de l'effet tampon d'une matrice à l'autre. Etant donné que le pouvoir tampon de la Portlandite est plus important que celui des C-S-H, le rapport CH/C-S-H sera augmenté pour des matrices résistantes à la carbonatation par rapport à celles plus faiblement résistantes. Avant d'étudier l'effet du rapport CH/C-S-H sur la cinétique de carbonatation, il va être intéressant de vérifier l'évolution des hydrates en fonction du type de bétons.

D'après les données rassemblées dans le Tableau V. 2, on constate que la plus forte quantité d'hydrates carbonatables (Portlandite (CH) et C-S-H) est observée dans les formulations Réf1 et Réf2, composées exclusivement de ciment CEM I. On observe une diminution de teneur en CH et C-S-H lors de l'ajout de 30% et 50% d'additions inertes (filler calcaire) dans les bétons FC30 et FC50. Toutefois, mis au regard du béton CV30, on observe une plus forte teneur en CH et C-S-H dans le béton FC30. Pour rappel, l'hydratation du clinker conduit à la formation d'hydrates tels que les C-S-H, la Portlandite (CH) et des aluminates de calcium hydratés (monosulfoaluminates de calcium hydratés ($C_4A\bar{S}H_{12}$), ettringite ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$), hexahydrate (C_3AH_6),...). Par conséquent, le pourcentage de formation de ces hydrates, notamment celui de la Portlandite (CH) est un indicateur du degré d'hydratation du clinker. L'observation réalisée précédemment semble donc indiquer une meilleure hydratation du ciment (clinker) en présence de carbonate de calcium [Escadeillas, 1988]. L'augmentation du degré d'hydratation du clinker est éventuellement la conséquence d'un effet de dilution lié à la présence de carbonate de calcium ne réagissant pas et augmentant l'eau disponible pour l'hydratation des anhydres du clinker. De même, d'après les travaux de Husson [Husson, 1991], l'accélération de la réaction d'hydratation en présence de carbonate de calcium entraîne une précipitation plus rapide des C-S-H et de la Portlandite (CH), confirmant ainsi l'observation réalisée sur le béton FC30.

Le Tableau V. 2 met également en avant une diminution de la teneur en CH et C-S-H lors de l'ajout d'additions minérales réactives par substitution aux bétons Réf1 et Réf2 (CV30, LA40 et

MK20). Ces données révèlent également la présence de réactions pouzzolaniques, observées notamment dans le cas du béton contenant du métakaolin (MK). En effet, une consommation de Portlandite par ces réactions entraîne la production de C-S-H supplémentaire, mais aussi d'aluminates de calcium hydratés tels que les C-A-S-H. L'augmentation de la teneur en cet hydrate observé pour ces bétons LA40 et MK20 peut également provenir de la réaction du laitier et du métakaolin. Par ailleurs, la teneur en C-A-S-H, autres hydrates carbonatables des bétons, est relativement constante dans les bétons de références (Réf1, Réf2 et CV30) et les bétons contenant des additions inertes (FC30 et FC50).

Au vu des analyses faites sur les principaux hydrates carbonatables, tels que la Portlandite, les C-S-H et les C-A-S-H, il est intéressant d'étudier à présent la pertinence de ces produits sur la cinétique de carbonatation. La Figure V. 11 présente les résultats des quantités d'hydrates formés (a : C-S-H, C-A-S-H ; b : CH/C-S-H) en fonction de la cinétique de carbonatation naturelle en condition intérieure dans le but de vérifier l'existence d'une corrélation, comme rapporté dans la littérature [Dronet, 2010 ; Bucher, 2015].

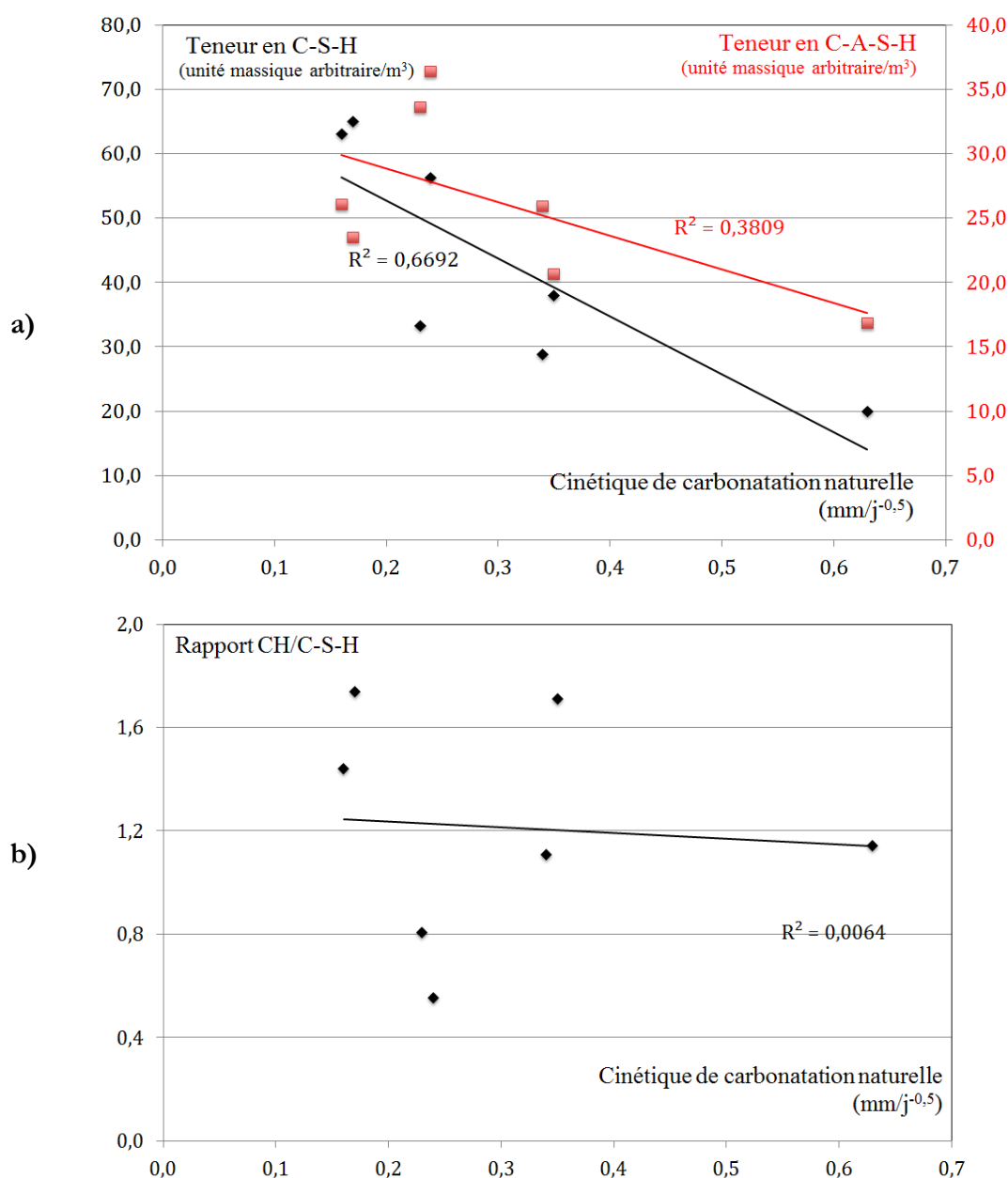


Figure V. 11 : Correlation entre la cinétiques de carbonatation naturelle en condition intérieure en fonction des C-S-H, des C-A-S-H (a) et du rapport CH/C-S-H (b).

Comme la Figure V. 11 le montre, une fois de plus, il n'y a pas de corrélation entre les cinétiques de carbonatation des échantillons et les principaux hydrates carbonatables des matrices cimentaires. Dans un premier temps, cela peut s'expliquer par le fait que la seule teneur en CH ou C-S-H ne peut pas permettre de prédire l'aptitude d'une matrice à faire face à la pénétration du dioxyde de carbone. En effet, la carbonatation met en jeu un enchaînement d'interactions physico-chimiques. Une autre explication serait que la technique employée dans cette étude pour évaluer la quantité des C-S-H, n'est valable que dans le cadre de la comparaison des différentes

formulations entre elles. En effet, l'intégration de l'aire sous la courbe dérivée d'ATG ne permet pas l'obtention de données quantitatives de la teneur en C-S-H et C-A-S-H.

Synthèse

L'évaluation du comportement chimique des matériaux cimentaires est une étape clé pour la compréhension et l'interprétation de la cinétique de carbonatation. Cette section porte sur la quantification des phases hydratées mesurée par l'analyse thermogravimétrique. Les différents paramètres chimiques nécessaires à la caractérisation de la carbonatation ont été mis en corrélation avec la cinétique de carbonatation naturelle. L'ensemble des travaux menés dans cette partie ont montré une faible corrélation entre les cinétiques de carbonatation et la nature chimique du système. Ces résultats mettent en évidence que la seule teneur en hydrates ne peut pas permettre de prédire l'aptitude d'une matrice à faire face à la pénétration du dioxyde de carbone ambiant.

IV. Croisement des informations sur les propriétés physique et chimique couplées vis-à-vis de la résistance à la carbonatation

La corrélation simple à une caractéristique donnée, entre les résultats des essais effectués durant cette étude et la cinétique de carbonatation à travers une matrice cimentaire, n'existe donc pas. Alors plutôt qu'une corrélation à une caractéristique donnée, nous allons chercher à évaluer l'impact de l'ensemble de certains paramètres (physico-chimique) sur la cinétique de carbonatation. Pour cela, nous avons sélectionné un indicateur de durabilité général caractérisant la barrière physique, couplé à un indicateur traduisant la stabilité chimique. Deux indicateurs de corrélation sont étudiés :

- L'effet chimique sera basé sur une analyse thermique (soit détermination de la quantité d'eau chimiquement liée, soit une détermination de la quantité des C-S-H par déconvolution de la courbe thermogravimétrique dérivée (dTG/dt)) ou la teneur en Portlandite de la matrice,
- L'effet physique sera représenté par l'essai de migration des ions Cl^- .

La corrélation simple (r_{xy}) se calcule selon l'équation suivante :

$$r_{xy} = \frac{\varphi_x}{\varphi_y} \quad \text{Eq V- 1}$$

Avec :

φ_x : l'effet physique (l'essai de migration des ions Cl^-),

φ_y : l'effet chimique (la teneur en Portlandite, la quantité des C-S-H ou la quantité d'eau chimiquement liée).

En effet, on peut facilement imaginer qu'il y a compétition entre la barrière physique (caractérisée par le coefficient de migration des ions chlorure) et la barrière chimique (caractérisée par la quantité d'hydrates carbonatable). Ces deux paramètres influencent de façon opposée la carbonatation : plus le coefficient de migration des ions chlorure augmente et plus la pénétration de CO_2 est rapide, plus la quantité d'hydrates carbonatable augmente et moins la cinétique de carbonatation est importante.

D'après la Figure V. 12, il est possible d'observer une corrélation couplée entre la propriété de diffusivité et les caractéristiques de la matrice cimentaire (a : la teneur en CH ; b : la quantité des C-S-H ou la teneur en eau chimiquement liée) vis-à-vis de la cinétique de carbonatation naturelle.

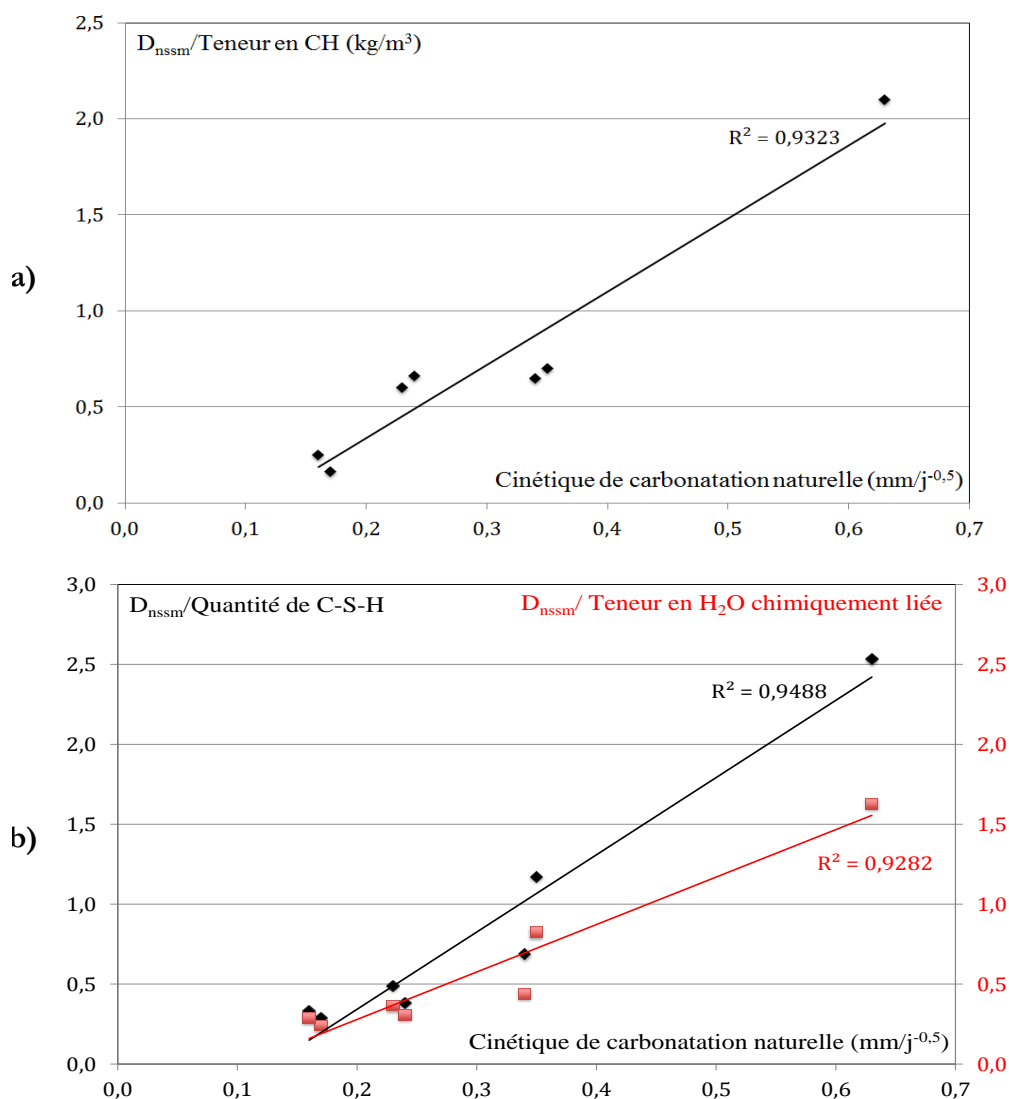


Figure V. 12 : Corrélation couplée entre la propriété de diffusivité et les caractéristiques de la matrice cimentaire (a : teneur en CH ; b : quantité de C-S-H, teneur en eau chimiquement liée) vis-à-vis de la cinétique de carbonatation naturelle.

Par ailleurs, des corrélations couplées entre la propriété de diffusivité et les caractéristiques de la matrice cimentaire vis-à-vis de la cinétique de carbonatation accélérée ont été menées afin de valider cette corrélation (cf. Figure V. 13).

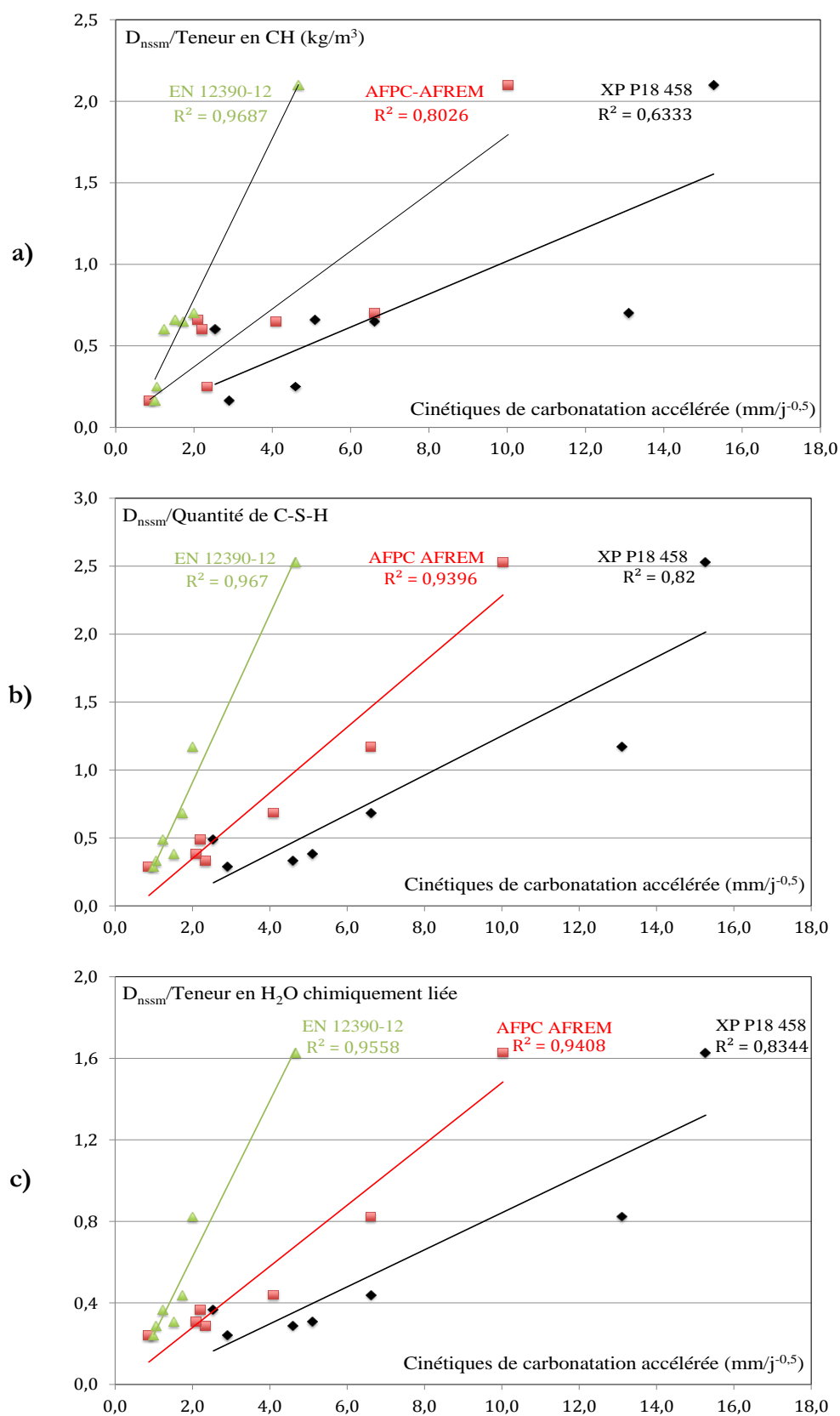


Figure V. 13 : Vérification des corrélations couplées entre la propriété de diffusivité et les caractéristiques de la matrice cimentaire (a : teneur en CH ; b : quantité de C-S-H ; c : teneur en eau chimiquement liée) vis-à-vis des cinétiques de carbonatation accélérée.

D'après les Figure V. 12 et Figure V. 13, on s'aperçoit que le couplage entre la propriété de diffusivité et les caractéristiques de la matrice cimentaire telles que la teneur en Portlandite, la quantité de C-S-H et la teneur en eau chimiquement liée peut donner une information relative à la résistance du matériau testé vis-à-vis de la carbonatation, qu'elle soit naturelle ou accélérée. Ainsi, cette bonne corrélation met en évidence la pertinence de ces grandeurs mesurées vis-à-vis du mécanisme physico-chimique de carbonatation.

V. Conclusion générale

En relation avec les propriétés de transferts (cf. Chapitre III) et l'étude de carbonatation (cf. Chapitre IV), des investigations complémentaires ont été menées afin de mieux appréhender les phénomènes engendrés par le changement de matrices cimentaires, (mélange ciment et additions minérales). Les investigations complémentaires comportent trois volets : dans le premier, nous avons apporté des précisions sur les paramètres qui sont liés à l'accessibilité au dioxyde de carbone (point de vue physique) ; dans le deuxième, nous avons évalué les paramètres qui sont liés à la quantité de matière carbonatable (point de vue chimique) ; le troisième volet présente l'évaluation de l'impact de l'ensemble de certains paramètres (physico-chimique) sur la cinétique de carbonatation.

Dans un premier temps, les trois principaux mécanismes des transferts de fluides tels que la perméation, la diffusion et l'absorption ont été mis en corrélation avec les cinétiques de carbonatation naturelle et accélérées. Dans ce cadre, nous avons montré une bonne corrélation entre les cinétiques de carbonatation (naturelle et accélérées) et le coefficient de diffusion des ions chlore. Cette corrélation entre les deux essais peut s'expliquer par un mode de transport des ions dans le béton commun : le mode diffusif.

Dans une deuxième partie, nous avons évalué les relations entre la carbonatation et la stabilité chimique des matériaux cimentaires. Nous avons quantifié les principaux hydrates carbonatables, tels que la Portlandite et les C-S-H. Dans ce cadre, nous avons montré qu'il est impossible d'établir une tendance d'évolution de la carbonatation en fonction de la barrière chimique (la Portlandite, les C-S-H et le rapport CH/C-S-H). Il est à noter que le phénomène de carbonatation est un processus complexe, associant à la fois des mécanismes physiques de transfert et des réactions chimiques.

Enfin, nous avons analysé la pertinence des propriétés physico-chimiques des bétons au travers d'indicateurs de durabilité généraux vis-à-vis de la résistance à la carbonatation. Pour cela un indicateur de durabilité général caractérisant le réseau poreux (l'essai de migration des ions Cl⁻), a

été couplé avec un l'indicateur traduisant la stabilité chimique (la teneur en Portlandite, la quantité des C-S-H ou la teneur en eau chimiquement liée). Les résultats ont mis en évidence une corrélation couplée entre la propriété de diffusivité et les caractéristiques de la matrice cimentaire vis-à-vis de la cinétique de carbonatation (naturelle ou accélérées).

Conclusions générales et perspectives

De nos jours, à l'image de tous les produits, procédés et matériaux employés dans nos quotidiens, le béton fait l'objet d'une optimisation en ce qui concerne l'impact environnemental de sa fabrication et de son utilisation. Pour cela, la première démarche à réaliser est l'optimisation des procédés de fabrication de différents constituants du béton. La fabrication du ciment se trouve ainsi être une importante source de gaz à effet de serre tel que le dioxyde de carbone. Dans le but de réduire ces émissions de gaz ayant un impact sur l'environnement, une des premières pistes d'optimisation réalisée consiste à réduire la quantité de ciment dans le béton. Une partie du ciment est remplacée par des additions minérales lors du malaxage. Les bétons ainsi obtenus possèdent un plus faible impact environnemental et sont nommés dans ces travaux « bétons à qualifier ».

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'étude des phénomènes physico-chimiques se déroulant lors du processus d'hydratation des bétons à fort taux de remplacement du ciment par des additions minérales. Il a également porté sur l'évaluation de comportement de ces bétons à faible impact environnemental, vis-à-vis de la carbonatation.

Pour satisfaire les objectifs de ces travaux de thèse, une campagne expérimentale a été menée sur des compositions de bétons, dit de « référence » à base de ciments courant, conformément aux prescriptions de la norme NF EN 206. D'autres compositions, correspondant aux « bétons à qualifier » ont été préparées et coïncident avec une substitution d'une partie du ciment par des cendres volantes, du laitier de haut fourneau, du filler calcaire et du métakaolin. Ces formulations de « bétons à qualifier » ont été optimisées afin de permettre l'obtention d'une résistance à la compression d'au moins 20 MPa à 28 jours et une ouvrabilité S4 (affaissement au cône d'Abrams compris entre 160 et 210 mm).

Par la suite, ces formulations de béton ont été caractérisées par le biais d'indicateurs de durabilité généraux tels que la porosité accessible à l'eau, la perméabilité aux gaz, et le coefficient de diffusion des chlorures, afin d'estimer leur sensibilité et leur pertinence quant à l'évaluation du risque de carbonatation. Cette étude a été suivie d'une évaluation de la durabilité des « bétons à qualifier », vis-à-vis de la carbonatation mais également vis-à-vis de l'équivalence des performances entre eux et celles des bétons de référence. Puis, les différents paramètres contrôlant la cinétique de carbonatation des bétons tels que le taux de CO₂, l'humidité relative et la température, ont été

étudiés en conditions naturelles et accélérées. Les conclusions de ces travaux s'organisent selon trois principaux thèmes :

D'un point de vue méthodologique :

Les travaux ont été réalisés selon une approche performantielle applicable dans la norme NF EN 206 et ont pour objectif de développer des bétons pour des ouvrages courants de bâtiment. L'approche performantielle consiste à établir la formulation d'un béton non plus sur ses critères prescriptifs mais sur des critères de performance. Cela permet ainsi de formuler des mélanges non conventionnels dont la validation dépend des trois critères suivants :

- Evaluation de la durabilité potentielle de bétons à qualifier, soumis à une agression donnée et dont les valeurs obtenues sont mis au regard des valeurs seuils. Pour cela, les indicateurs généraux de durabilité des formulations à qualifier ont été mesurés.
- Evaluation des performances à la carbonatation des bétons à qualifier. Ces derniers doivent posséder des performances équivalentes à celles obtenues pour des bétons de références, ayant une composition conforme aux prescriptions de la norme.
- Modélisation physico-chimique des mécanismes de dégradation tels que la carbonatation, la pénétration des chlorures, la lixiviation ou l'attaque sulfatique, permettant de prédire la durée de vie d'une structure dans un environnement donné. Afin d'obtenir un modèle pertinent, il est nécessaire de choisir judicieusement les indicateurs de durabilité servant de données d'entrée à ces modèles.

Au cours de cette étude d'évaluation des critères de validation trois principaux points peuvent être retenus.

- L'ensemble des formulations¹ a une classe de durabilité potentiellement « **faible** », correspondant à une classe de durabilité destinée aux ouvrages courants de bâtiment.
- Selon la démarche prescriptive de la norme et notamment en termes de durabilité, l'ensemble des formulations¹ à qualifier possède une durabilité potentielle « **équivalente** » à celle d'un béton de référence.
- L'évaluation des formulations¹ via un **modèle** prédictif a permis de valider l'ensemble des formulations de bétons.

¹ A noter cependant la non-validation de l'ensemble des critères pour la formulation de béton contenant 50% de filler calcaire en substitution du ciment.

D'un point de vue méthodologique, il est également nécessaire de prendre en compte le critère de sélection des bétons de référence. En effet, dans le cadre de l'étude des performances de carbonatation des bétons, les trois bétons (Réf1, Réf2 et CV30) considérés comme des bétons de référence présentent des performances très différentes. Par conséquent, le choix du matériau de référence sera déterminant dans l'approche comparative pour qualifier un béton non conforme.

D'un point de vue des matériaux :

Dans cette partie nous avons cherché à caractériser les indicateurs de durabilité des bétons tout en comparant les différentes familles d'addition (réactive et inerte). Ainsi, mis au regard des bétons contenant des additions potentiellement « inertes » (FC30 et FC50), nous avons constaté qu'une plus grande teneur en hydrates néoformés issus des réactions pouzzolanique ou hydraulique latente rend difficile la pénétration de CO_2 , offrant ainsi de meilleures performances en termes de résistance à la carbonatation aux bétons contenant les additions potentiellement « réactives » (LA40, MK20 et CV30).

D'un point de vue protocolaire :

La carbonatation naturelle d'un matériau cimentaire étant un processus lent, il a été nécessaire de mettre en place des essais de carbonatation accélérés. A l'échelle française, trois protocoles de carbonatation accélérée sont actuellement disponibles (XP P 18-458, AFPC-AFREM et EN 12390-12). Afin de déterminer le protocole le mieux adapté à la caractérisation de nos formulations de bétons pour des ouvrages courants de bâtiment, nous avons évalué l'impact des trois protocoles sur les profondeurs de carbonatation des bétons. Cette évaluation consiste à comparer les profondeurs de carbonatation des bétons soumis à une carbonatation naturelle et accélérée. Les principales différences entre les protocoles de carbonatation accélérée résident dans le préconditionnement des éprouvettes avant leur mise dans l'enceinte de carbonatation. Les conclusions pour chacun des protocoles testés sont les suivantes ;

- XP 18-458 est un protocole trop sévère pour nos types de bétons et semble plus adapté aux bétons à hautes performances,
- AFPC-AFREM a pour avantage une courte durée de préconditionnement et d'essais (par rapport aux deux autres protocoles), mais ne reflète pas le classement obtenu en carbonatation naturelle,
- EN 12390-12 conjugue une bonne représentativité vis-à-vis de la dégradation naturelle, une bonne discrimination des bétons dans un temps considéré comme raisonnable. Par conséquent, il apparaît comme étant le protocole le plus approprié

pour permettre la caractérisation de la carbonatation des bétons pour des ouvrages courants de bâtiment.

Perspectives :

Des expériences complémentaires devraient être menées en ce qui concerne :

Aspect industriel :

- La réalisation de mélanges ternaires. Les travaux réalisés sur des systèmes binaires (ciment + additions) ont révélés l'intérêt des additions minérales réactives sur les performances vis-à-vis de la carbonatation. Cependant, d'un point de vue industriel l'utilisation de filler inerte de type calcaire permet une réduction des coûts. Il serait par conséquent intéressant d'élaborer une série de formulations combinant des fillers calcaires et des additions minérales réactives (laitier, cendres volantes et métakaolin) et d'évaluer leurs performances vis-à-vis de la carbonatation.
- La mise en œuvre d'un plan de mélange permettant de définir les limites de la démarche performantielle. Les travaux ont été réalisés sur un total de 7 formulations. Afin d'améliorer la compréhension des différents paramètres de formulation (pourcentage d'additions et de ciment) sur les performances de carbonatation, mais également afin de déterminer les limites de validité de la démarche performantielle, il serait intéressant de réaliser ces essais sur un plus grand nombre de formulations. L'approche par la méthodologie de la démarche expérimentale semble être la plus adaptée pour réaliser cette étude.

Aspect fondamental :

- La compréhension des mécanismes d'hydratation des matrices cimentaires à haute teneur en addition. En effet, nous avons constaté qu'il est difficile de relier les performances d'une matrice cimentaire vis-à-vis de la carbonatation avec ses caractéristiques microstructurales. Une des causes de cette difficulté est la perturbation des propriétés de la matrice au niveau de certaines zones (auréole de transition) induite par la présence de granulat. Afin d'éviter ces interactions, nous pourrions envisager de réaliser des études uniquement à l'échelle de la pâte de ciment. Une première série d'essais réalisée dans cette étude semble montrer que la zone d'auréole de transition (interface pâte/granat (ITZ)) influence la cinétique de carbonatation. Elle a également permis de montrer l'effet des granulats sur la

microstructure et le réseau poreux des matériaux, plus particulièrement à l'interface pâte/granulat.

- L'intérêt de l'étude sur pâte de ciment réside également dans l'estimation de la nature et la quantité de produits d'hydratation formés en l'absence d'interaction avec les granulats. De même, connaissant l'apport des additions réactives d'un point de vue performances vis-à-vis de la carbonatation des matrices cimentaires, il sera intéressant de quantifier la réactivité des additions minérales de type II.

Ces voies proposées pourraient permettre de mieux appréhender le comportement des bétons vis-à-vis de la carbonatation, autrement dit, de la durabilité des matériaux employés dans les ouvrages courants de « bâtiment ».

Références bibliographiques

- [**Abbas, 1998**] Abbas A. Ecoulement gazeux des bétons partiellement saturés : Application à la mesure de perméabilité. Thèse de doctorat INSA de Toulouse, 1998.
- [**Agostini et al., 2007**] Agostini F, Lafhaj Z, Skoczylas F and Loosveldt H. Experimental study of accelerated leaching on hollow cylinders of mortar. *Cement and Concrete Research*, 37 :71–78, 2007.
- [**Aïtcin, 1968**] Aïtcin C. Sur les propriétés minéralogiques des sables de laitier de haut-fourneau de fonte Thomas et leur utilisation dans les mortiers em béton, *Revue des Matériaux de Construction*. p. 185-194, Mai 1968.
- [**Alexander et Ballim, 2005**] Alexander MG, Ballim Y. Toward a performance-based specification for concrete durability, *African Concrete Code symposium*, pp206-218, 2005.
- [**Alexander et Beushausen, 2008**] Alexander MG, Beushausen H. The South African durability index tests in an international comparison, *Journal of the south african institution of civil engineering*. Vol 50-1, 2008, pp25–31, 2008.
- [**Alexander et al., 2009**] Alexander MG, Ballim Y, Mackechnie JM. Concrete durability index testing manual, Research Report, Departments of Civil Engineering University of Cape Town and University of the Witwatersrand, February 2009.
- [**Alexander et al., 2012**] Alexander MG, Ballim Y, Stanish K. A Framework for Use of Durability Indexes in Performance-based Design and Specifications for Reinforced Concrete Structures. *Materials and Structures*, 2012.
- [**Ambroise, 1994**] Ambroise J, Maximilien S, Pera J. Properties of metakaolin blended cements, *Adv Cem Bas Mate.* (1-4), pp161-168, 1994.
- [**Andrade et al., 2001**] Andrade C, Alonso C, Arteaga A. Tanner P, Methodology based on the electrical resistivity for the calculation of reinforcement service life, *L'industria italiana del cemento*, n° 764, pp 330-339, avril 2001.
- [**Andriolo, 1985**] Andriolo F.R, Sgarboza B.C. Proceeding of the 7th International Conference of AAR, GrattanBellow (éditeur), pp66-70, 1985.
- [**Anon, 2009**] Anon, Etude de l'efficacité énergétique et environnementale du transport maritime, <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Etude-de-l-efficacite-energetique.html>, <http://www.shortsea.fr/synthesefinale.html>, janvier 2009,
- [**Anstice et al., 2005**] Anstice D.J, Page C.L, Page M.M, The pore solution phase of carbonated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n°2, , pp 377- 383. 2005.
- [**Arliguie et Grandet, 1991**] Arliguie G, Grandet J. Représentativité des résultats d'essais accélérés de carbonatation sur éprouvettes de béton, *LAR-91-245* : 1991.
- [**Arya et al., 1990**] Arya C, Buenfeld N.R, and Newman J.B. Factors influencing chloride binding in concrete. *Cem, Conc. Res*, 291-300, 1990.
- [**Assié 2004**] Assié S. La durabilité des bétons autoplaçants. Thèse de doctorat INSA de Toulouse, 2004.
- [**Atiş, 2003**] Atiş C.D. Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash, *Construction and Building Materials*, 17 (3),147-152, 2003.
- [**B-H-Hassine, 2012**] Hassine Ben Haj S. Electro-décontamination des matériaux cimentaires, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse III, 2012.
- [**Badogiannis, 2002**] Badogiannis E. The effect of metakaolin on concrete properties. *Proceedings of International Congress : Challenges of Concrete Construction*. Dundee, 2002. 81-89, 2002.

- [Badogiannis et Tsivilis, 2008]** Badogiannis E, Tsivilis S. Exploitation of poor Greek kaolins: Durability of metakaolin concrete, *Cement and Concrete Composites*, Volume 31, Issue 2, Pages 128–133. February 2009.
- [Bai, 2002]** Bai J, Sabir J.J, Kinuthia J.M, Wild S. Metakaolin – Pulverized fuel ash – Portland cement binder and their role in mortar and concrete. *Proceeding of Dundee Conference*, pp159-173, 2002.
- [Bakker, 1993]** Bakker R.F.M. Model to calculate the rate of carbonation resistance of concrete under different climate conditions, *Rapport du CEMIJ bvLaboratorium, Ijmuidn (Pays-bas)*, 16 pages. 1993.
- [Balayssac et al., 1995]** Balayssac J.P, Détriché Ch.H. Grandet J, Effects of curing upon carbonation of concrete, *Construction and Building Materials*, vol.9, n°2, , pp 91-95. 1995.
- [Barnes et al., 1978]** Barnes B.d, Diamond S and Dolch W.L. The contact zone between portland cement paste and glass aggregate surfaces. *Cement and Concrete Research*, 8(2) : 233–243, 1978.
- [Baroghel-Bouny, 1994]** Baroghel-Bouny V. Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : méthodes, analyse, interprétations, *LCPC*, 468 p. 1994.
- [Baroghel-Bouny et al., 2000]** Baroghel-Bouny V, Ammouche A, Hornain H, Gawsewitch J. Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXI^e siècle. II - Caractérisation microstructurale sur éprouvettes de bétons de résistance 25 à 120 MPa, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, n°228, pp 71-86, sept.-oct. 2000.
- [Baroghel-Bouny et al., 2002]** Baroghel-Bouny V., Chaussadent T, Croquette G, Divet L. et al. (2002). Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons, *Méthodes de mesure et d'essai en laboratoire*, Méthode d'essai n° 58, *Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées*. 2002.
- [Baroghel-Bouny et al., 2004-a]** Baroghel-Bouny V, Gawsewitch V.J, Ounoughi K., Arnaud S, Olivier G, Belin P. Vieillissement des bétons en milieu naturel: une expérimentation pour le XXI^e siècle. IV Résultats issus des prélèvements effectués sur les corps d'épreuve de différents sites aux premières échéances de mesure. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, n° 249, mars-avril 2004, p. 49-100. 2004.
- [Baroghel-Bouny et al., 2004-b]** Baroghel-Bouny V, Thierry M, Bourneton N, Villain G, Stefani C. Modélisation du séchage des bétons, analyse des différents modes de transfert hydrique, *Revue européenne de Génie Civil*, vol. 11, n°5, 2007, pp 541-577. 2004.
- [Baroghel-Bouny et al., 2004-c]** Baroghel-Bouny V., Ammouche A, Hornain H et Gawsewitch J. Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXI^e siècle – II. Caractérisation microstructurale sur éprouvettes de bétons de résistance 25 à 120 MPa, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* (228) : 76-86. 2004.
- [Baroghel-Bouny, 2006]** Baroghel-Bouny V. Durability indicators: relevant tools for performance-based evaluation and multi-level prediction of RC durability”. *Proc. of Rilem Int. Workshop on Performance based evaluation and indicators for concrete durability*, march 19-21 2006, Madrid, V. Baroghel-Bouny, C. Andrade, R. Torrent & K.Scrivener eds, *Bagneux*, 2006 PRO 47. 2006.
- [Baroghel-Bouny et al., 2011]** Baroghel-Bouny V, Kinomura K, Thierry M, Moscardelli S. Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials, *Cement & Concrete Composites* 33-832–847. 2011.
- [Baron et al., 1996]** Baron J, Gagne R, et Ollivier J-P. Chapitre 11 – Viser la durabilité, dans *ATILH*, sous la direction de J. Baron et J.-P. Ollivier, *Les Bétons, Bases et données pour leur formulation*, Ed. Eyrolles, Chapitre 11, pp. 307-363. 1996.
- [Bary et sellier, 2004]** Bary B, Sellier A. Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and Concrete Research*, 34: 1859-1872. 2004.
- [Batis et al.,2005]** Batis G. The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars.*Cement and Concrete Composites* 2005: 27(1): 125–130. 2005.
- [Ben haha et al., 2012]** Ben haha M, Lothenbach B, Le Saout G et Winnefeld F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al₂O₃.» *Cement and Concrete research* 42, n° 1 : 74-83. 2012.

- [Bentz et al., 1996]** Bentz D, Garboczi E et Martys N. Application of Digital-Image-Based Models to Microstructure, Transport Properties, and Degradation of Cement-Based Materials Modelling of Microstructure and Its Potential *for Studying Transport* Properties and Durability, Kluwer Academic publisher, Jennings, H. and Editor, 1996, 167-185. 1996.
- [Bentur et Mitchell, 2008]** Bentur A, Mitchell D. Material performance lessons. Cement and Concrete Research, 38, 259-272. 2008.
- [Bernal et al., 2010]** Susan A. Bernal, Ruby Mejía de Gutierrez, John L. Provis, Volker Rose. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. Cement and Concrete Research: 40(6): 898-907. 2010.
- [Bessa Badreddine, 2004]** Badreddine-Bessa A. Étude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers. Thèse de doctorat de l'Université de Cergy-Pontoise, 2004.
- [Bich 2005]** Bich C. Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. Thèse de doctorat INSA de Lyon, 2005.
- [Bier, 1986]** Bier T.A. Influence of the type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes, Materials Research Society Symposium Proceedings, 85, 123 doi: 10.1557/PROC-85-123. 1986.
- [Bigas, 1994]** Bigas J.P. La diffusion des ions chlore dans les mortiers. Thèse de doctorat de l'INSA Toulouse, France. 1994.
- [Bolomey, 1935]** J. Bolomey, Granulation et prévision de la résistance probable des bétons, Travaux, 19 (30), 1935, 228-232. 1935.
- [Bonavetti et al., 2000]** Bonavetti V, Donza H, Rahhal V, Irassar E. Influence of initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement », Cement and Concrete Research, 30, 703-708. 2000.
- [Boucetta, 2014]** Boucetta T. A. Contribution du laitier granulé et de la poudre de verre sur les propriétés d'écoulement et de durabilité des bétons autoplaçants et de hautes performances, Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014.
- [Bouikni et al., 2009]** Bouikni A, Swamy R.N, Bali A. Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag, Construction and Building Materials, Volume 23, Issue 8, Pages 2836–2845. August 2009.
- [Bresciani, 2008]** Bresciani C. Simulation numérique de l'hydratation et du développement des propriétés physiques et mécaniques d'une pâte de ciment afin de sélectionner de nouveaux ajouts minéraux. Thèse de Doctorat de l'Université, Mines de Douai, 2008.
- [Brown et al., 1984]** Brown P.W, Frantz E., Frohnsdorff G., Taylor H.F.W. Analysis of the aqueous phase during early C3S hydration. Cement and Concrete Research, vol. 14, n°2, pp. 257-262, 1984.
- [Browne, 1982]** Browne R.D. Design Prediction of the Life for Reinforced Concrete in Marine and other chloride environment, Durability of Building Materials, 1 113-125- 1982.
- [Bucher, 2015]** Bucher R. Vers une utilisation rationnelle des métakaolins flash : application aux bétons, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2015.
- [Buffo-Lacarriere, 2007]** Buffo-Lacarriere L. Prévision et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2007.
- [Buil et Ollivier]** Buil M, Ollivier J.P. La durabilité des bétons « conception des bétons : la structure poreuse » page 56, 1992.
- [Bur, 2012]** Bur N, Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable. Thèse de doctorat de l'Université Strasbourg, 5 septembre 2012.
- [Byfors, 1987]** Byfors K. Influence of Silica Fume and Fly Ash on Chloride diffusion and pH-values on Cement Paste. Cement and Concrete Research, Vol. 17, 1987.

- [Carcassès et al., 2005]** Carcassès M, Julien S, Schiettekatte M. Conclusions on the performance of materials based on chlortest project. European Project Chlortest, Alicante, 1-2 Décembre 2005.
- [Care et Derkx, 2011]** Caré S, Derkx F. Determination of relevant parameters influencing gas permeability of mortars. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.09.028. Construction and Building Materials, 25 (3)- 1248-1256. 2011.
- [Cassagnabère, 2007]** Cassagnabère F. Produits préfabriqués en béton filé : vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2007.
- [Cassagnabère et al., 2009]** Cassagnabère F, Mouret M, Escadeillas G, Broilliard P. Use of flash metakaolin in a slip forming concrete for precast industry. Magazine of Concrete Research, 61-767-778. 2009.
- [Castel et al., 2001]** Castel A, Arliguie G, Chaussadent T, Baroghel-Bouny V. La microfissuration superficielle a-t-elle une influence sur la profondeur de carbonatation des bétons ?, RFGC – 05/2001, pp 231-248. 2001.
- [Chabil, 2009]** Chabil F. Carbonatation de bétons adjuvantés à base de ressources locales algériennes, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2009.
- [Chang et al., 2004]** Chang J.J, Yeih W, Huang R and Chen T.C. Suitability of several current udes concrete durability indices on evaluating the corrosion hazard for carbonated concrete, Materials Chemistry and Physics 84, pp 71-78, 2004.
- [Chaussadent, 1997]** Chaussadent T, Analyse des mécanismes de carbonatation des bétons, Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM “Durabilité des bétons”-pp 75-86. 1997.
- [Chaussadent, 1999]** Chaussadent T. Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé, Rapport technique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1999.
- [Chen, 2011]** Chen W. Etude expérimentale de la perméabilité du béton sous conditions thermiques et hydriques variables, Thèse de doctorat de l'école centrale de lille, 2011.
- [Courard et al., 2003]** Courard L, Darimont A, Schouterden M, Ferauche F, Willem X, Degeimbre R. Durability of mortar modified with metakaolin. CCR (33-9), pp1473-1479, 2003.
- [CRCIL, 2003]** Technologies propres/veille technologique/ Valorisation des co-produits de l'industrie en génie civil : des innovations qui tiennent la route /Les cendres volantes , 2003.
- [Cyr et al., 2014]** San Nicolas R, Cyr M, Escadeillas G. Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement, Construction and Building Materials 55-313–322. 2014.
- [Darcy, 1856]** Darcy « Les fontaines publiques de la ville de Dijon » Edition Dalmont, 1856.
- [Delmi, 2004]** Delmi M. Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation – échange hydrique dans les mortiers et bétons, Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle. 2004.
- [De Schutter et al, 2004]** De Schutter G, Audenaert K. Evaluation of water absorption of concrete as a measure for resistance against carbonation and chloride migration, Materials and structures 37, 591-596. 2004.
- [Dewaele et al., 1992]** Dewaele P.J, Reardon E.J, Dayal R. Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation, Cement and Concrete Research, vol. 21, pp 441-454. 1991.
- [Diederich, 2010]** Diederich P. Contribution à l'étude de l'influence des propriétés des fillers calcaires sur le comportement autoplâçant du béton. 2010.
- [Drouet, 2010]** Drouet E. Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques. Thèse de doctorat, Cachan: ENS, 2010.
- [Duval, 1992]** Duval R. La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, dans La durabilité des bétons, Collection de l'ATHIL, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1992, 492 p. 1992.

- [Escadeillas, 1988]** Escadeillas G. Les ciments aux fillers calcaires : Contribution à leur optimisation par l'étude des propriétés mécaniques et physiques des bétons fillerisés. Thèse de Doctorat de l'INSA de Toulouse, 1988.
- [Esping, 2003]** Esping O. Methods for characterization of filler and fines for self-compacting concrete. 3rd International Symposium on Self Compacting Concrete, Reykjavik, Iceland, 2003.
- [Fattuhi, 1986]** Fattuhi N.I. Carbonation of concrete as affected by mix constituents and initial water curing period, Matér. Constr. RILEM, 1986, 19, 110, 131-136, 1986.
- [Fattuhi, 1988]** Fattuhi N.I. Concrete carbonation as influenced by curing regime, Cement and Concrete Research, 18 (3), , 426-430. 1988.
- [Feldman, 1983]** Feldman R.F. Significance of porosity measurements on blended cement performance, 1983 In : 1st I.Conf. on the Use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concretes, Montebelle, V. M. Malhotra, Ed., ACI, SP, 1, 415-433,. reaction between Portland cement and carbon dioxide. In (ed), 12th International Congress on the Chemistry of cements, Montreal. 1983.
- [Flower et Sanjayan, 2007]** Flower D.J.M, Sanjayan J.G. Green House Gas Emissions due to Concrete Manufacture, International Journal of Life Cycle Assessment, 12 (5), 282-288. 2007.
- [FNTP, 2009]** Méthodologie d'application du concept de performance équivalence des bétons 2009.
- [Fornasier et al., 2003]** Fornasier G, Fava C, Fernández Luco L, Zitzer L. Design of Self Compacting Concrete for Durability of Prescriptive vs. Performance-Based Specifications”, ACI SP 212:197-210. 2003.
- [Frias, 2000]** Frias M. Cabrera J. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement paste. CCR (30-4), pp561-569, 2000.
- [García, 2013]** García V. Contribution à l'étude du taux de chlorures pour l'amorçage de la corrosion des armatures du béton armé, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2013.
- [Gartner, 2004]** Gartner E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cement. CCR (34), pp1489-1498, 2004.
- [Girodet, 1996]** Girodet C. Endommagement des mortiers sous sollicitations thermo-mécaniques- Influence des caractéristiques des matériaux sur la résistance au gel interne des bétons- Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon : 299 p. 1996.
- [Glasser et al., 2005]** Glasser FP, Pedersen J, Goldthorpe K, Atkins M. Solubility reactions of cement components with NaCl solutions: I. Ca(OH)₂ and C-S-H'. Advances in Cement Research, vol 17, pp. 57-64. 2005.
- [Glasser et Matschi, 2007]** Glasser F, Matschi T. Interactions between Portland cement and carbon dioxide.Proceedings of the 12th ICCI, Montreal, 2007.
- [Gniewek, 1987]** Gniewek J. Réactivité des Montmorillonites calcinées. Utilisation dans le génie civil. Thèse. Lyon : INSA de Lyon, 184p. 1987.
- [Goldman et Bentur, 1993]** Goldman A, Bentur A. The influence of microfillers on enhancement of concrete and strength. Cement and Concrete Research. 23, 962-972. 1993.
- [Grandet et Ollivier, 1975]** Grandet J, Ollivier JP. New Method for the study of cement-aggregate interfaces. In: Proceedings of the Seventh International Congress Chem Cement, Paris vol. III. p. VII 85-VII 9. 1975.
- [Grüber et al, 2001]** Gruber K.A, Ramlochan T, Boddy A, Hooton R.D, Thomas M.D.A. Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin, Cement and Concrete Composites, Volume 23, Issue 6, Pages 479–484. December 2001.
- [Gruyaert et al., 2010]** Gruyaert E, Van den Heede P, De Belie N. Transport properties of high-volume fly ash concrete: Capillary water sorption, water sorption under vacuum and gas permeability, Cement & Concrete Composites 32 - 749–756. 2010.
- [Guidoum, 1994]** Guidoum A. Simulation numérique 3D des comportements des bétons en tant que composites granulaires, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1994.

- [Güneyisi et al., 2012]** Güneyisi E, Gesoğlu M, Altana I, Öznur Özb H. Utilization of cold bonded fly ash lightweight fine aggregates as a partial substitution of natural fine aggregate in self-compacting mortars, *Construction and Building Materials*, Volume 74, Pages 9–16. 15 January 2015.
- [Hamada, 1968]** Hamada M. Neutralisation (carbonation) of concrete and corrosion of reinforcing steel. *Proceedings of 5th international symposium on chemistry of cement*. Tokyo., Pp. 343-369. October 7 – 11 -1968.
- [Hassan et al., 2000]** Hassan K.E, Cabrera J.G, Malhiche R.S. The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete. *Cement and Concrete Composites*, 22, p. 267-271., 2000.
- [Heidrich et al., 2005]** Heidrich C, Hinczak I, Ryan B. SCM's potential to lower Australia's greenhouse gas emissions profile, *Iron and Steel Slag Products: A Significant Time of Scarcity*, Australasian Slag Association Conference, Sydney, 2005.
- [Hendriks et al., 1998]** Hendriks C.A, Worrell E, DeJager D, Block K, Riemer P, Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry, *International Energy Agency*, California, 1998.
- [Ho et Lewis 1987]** Ho D.W.S, Lewis R.K. Carbonation of concrete incorporating fly ash or a chemical admixture, *1st International Conference on The Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-Products in Concrete*, Montebello, 1983.
- [Houdusse et al, 1998]** Houdusse O, Marchand J, Hornain H. Prédiction de l'évolution de la concentration des ions présents dans les matériaux cimentaires : modélisation numérique du transport d'ions par la méthode des éléments finis. *Proceedings of the 1st International Meeting Material Science and Concrete Properties*, Toulouse, France, p. 151-158. -1998.
- [Houst, 1992]** Houst Y.F, Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie, Thèse de doctorat de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1992.
- [Houst et Wittmann, 1994]** Houst Y.F, Wittmann F.H. Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste, *Cement and Concrete Research*, pp. 1165-1176. vol. 24`-1994.
- [Houst et Wittmann, 2007]** Houst Y.F, Wittmann F.H. Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, , pp 565-578. 2007.
- [Hover et al., 2006]** KC Hover, Bicley J.A, Hooton R.D. Performance Specifications for Durable Concrete. *Concrete international*, pp.51-57 Vol.28, 9, 2006.
- [Hover et al, 2008]** Hover K.C, Bickley J.A, Hooton R.D. Guide to specifying concrete performance, RMC research and education foundation, 39p. 2008.
- [Husson, 1991]** Husson S. Etude physico-chimique et mécanique des interactions ciment-filler. Application aux mortiers. Thèse de doctorat de l'INP Grenoble et ENSM de St Etienne, 1991.
- [Hyvert, 2009]** Hyvert N. Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2009.
- [Hyvert et al., 2009]** Hyvert N, Sellier A, Duprat F, Rougeau P and Francisco P, Dependency of C–S–H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation, *Cement and Concrete Research*, Volume 40, Issue 11, Pages 1582-1589. 2009.
- [Infociments, 2013]** Infociments, La revue annuelle de l'industrie cimentière, G03, SFIC, 24 p. 2013.
- [Johannesson et Utgennant, 2001]** Johannesson B, Utgennant P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar, *Cement and Concrete Research*, , pp 925-931. vol. 31, 2001.
- [Junga et al., 2003]** Junga W.Y, Yoonb Y.S, Sohnc Y.M. Predicting the remaining service life of land concrete by steel corrosion, *Cement and Concrete Research* 33 663–677. 2003.
- [Jurin, 1718]** Jurin J. An account of some experiments shown before the Royal Society ; with an enquiry into the cause of the ascent and suspension of water in capillary tubes, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 30 : 739 - 747. 1718.

- [Hadjasadok et al., 2012]** Hadjsadok A, Kenai S, Courard L, Michel F, Khatib J. Durability of mortar and concretes containing slag with low hydraulic activity, Volume 34, Issue 5, Pages 671–677. May 2012.
- [Khan et Lynsdale, 2002]** Khan M.I, Lynsdale C.J, Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete, Cement and Concrete Research, 32 (1), , 123-131. -2002.
- [Khatib et Clay, 2004]** Khatib J.M, Clay R.M. Absorption characteristics of metakaolin concrete. Cement and Concrete Research – Vol34 , N°1 ,pp 19-29- Jan 2004.
- [Khatib et Sabir, 1996]** Khatib J.M, Sabir S, Wild S. Some properties of MK paste and mortar. Concrete for environmental enhancement and Protection, Ed. Dhir R.K. and Dyer T.D. Spon Press, Londres, 1996.
- [Klimesch, 1997]** Klimesch D.S, Ray A. Use of the second-derivative differential thermal curve in the evaluation of cement-quartz with metakaolin addition autoclaved at 180°C. Thermochemica acta (307), pp167-176, 1997.
- [Klinkenberg, 1941]** Klinkenberg L.G. The permeability of porous media to liquid and gases. API Drilling and production practices, pp200-213, 1941.
- [Kumara et al., 1987]** Kumara A, Roy D.M, Higgins D.D. Diffusion through concrete. Concrete, 31–32. 1987.
- [Lawrence, 1986]** Lawrence C.D. Measurements of permeability. In: Proceedings of 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil. FINEP, vol. V, pp. 29–34. 1986.
- [Lawrence, 2000]** Lawrence P. Sur l'activité des cendres volantes et des additions minérales chimiquement inertes dans les matériaux cimentaires, Thèse de doctorat de l'INSA de Toulouse, 2000.
- [Lawrence et al., 2005]** Lawrence P, Cyr M, Ringot E. Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength, Cement and Concrete Research, Volume 35, Issue 6, Pages 1092–1105. June 2005.
- [Lay et al., 2003]** Lay S, Zeller S, Schiessl P. Time dependent chloride migration coefficient of concrete as input to a probabilistic service life model. Proceedings of int. workshop on management of durability in the building process, Milano, published as CD-ROM by workshop organizers.-2003.
- [Lollini et al., 2013]** Lollini F, Redaelli E, Bertolini L. Effects of portland cement replacement with limestone on the properties of hardened concrete, Cement & Concrete Composites 46 32–40. 2014.
- [Loo et al., 1994]** Loo Y.H, Chin M.S, Tam C.T, Ong K.C.G. A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete, Magazine of Concrete Research, 46 (168), 1994, 191-200., 1994.
- [Macias et al., 1997]** Macias A, Kindness A, Glasser F.P. Impact of carbon dioxide on the immobilization potential of cemented wastes: Chromium, Cement and Concrete Research, 27 (2), , 215-225. 1997
- [Mackechnie, 2001]** Mackechnie J.R. Predictions of Reinforced Concrete Durability in the Marine Environment. Research Monograph No. 1, Department of Civil Engineering, University of Cape Town, , 28 pp. 2001
- [Mai-Nhu, 2013]** Mai-Nhu J. Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques- Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2013.
- [Martys, 1995]** Martys N.S. Survey of concrete transport properties and their measurement. National institute of standards and Technology .NISTIR 5592,30 pages - Feb 1995.
- [Matthews, 1984]** Matthews J.D. Carbonation of ten-year old concretes with and without pulverized-fuel ash, AshTech'84,2en Intern. Conf. on Ash Technology and Marketing , London, 1984, p. 398A.- 1984.
- [McCarthy et Dhir, 1999]** McCarthy M.J, Dhir R.K. Towards maximising the use of fly ash as a binder, Fuel, Volume 78, Issue 2, , Pages 121–132. January 1999.
- [Mehta, 1993]** Mehta P.K. Monteiro « Concrete : Structure, properties, and materials » Prentice Hall, Engle wood cliff, 1993.
- [Messad, 2009]** Messad S. Mise au point d'un essai de vieillissement accéléré de l'attaque sulfatique externe pour l'application du concept de performance équivalente de la norme NF EN 206-1, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2009.

- [**Meyer, 1968**] Meyer A. Investigations on the carbonation of concrete, Porc. 5th International Symposium on the Chemistry of cement, Tokyo, 1968,3, 394-401.-1968.
- [**Michel et al., 2008**] Michel F, Piérard J, Courard L. Application du concept de performance équivalente aux bétons additionnés de fillers calcaires, Rencontres universitaires de Génie Civil. Nancy, 4 au 6 juin 2008.
- [**Moorehead, 1986**] Moorehead D.R. Cementation by the carbonation of hydrated lime. Cement and Concrete Research, 1986: 700-708. 1986.
- [**Morandeau et al., 2014**] Morandeau A, Thiery M, Dangla P. Investigation of the carbonation mechanism of portlandite and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. Cement and Concrete Research, 56 : 153-170. 2014.
- [**Morcheoine, 2006**] Morcheoine A. Transports de marchandises, énergie, environnement et effet de serre, Présentation effectuée lors de la Semaine Internationale du Transport et de la Logistique (SITL), Paris, Parc des expositions – Villepinte, Présentation disponible sur http://www2.ademe.fr/servlet/getBinname=17E2827C565FE2935F609D4850ADD41F1141_989159368.pdf. 7-10 mars 2006.
- [**Moro et al., 2011**] Moro F.R, Ghomari F, Boukli Hacène M.A, Taleb O, Loukili A, Rosière E. La carbonatation des bétons aux fortes additions calcaires. La carbonatation des bétons aux fortes additions calcaires: 21-31-2011.
- [**Murat et Bachiorrini, 1982**] Murat M, Bachiorrini A. Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin. Bulletin de minéralogie 105 : 543-555. 1982.
- [**Nehdi, 2000**] Nehdi M. Why some carbonate fillers cause rapid increases of viscosity in dispersed cement-based materials, Volume 30, Issue 10, October 2000, Pages 1663–1669.
- [**Nehdi et al., 1996**] Nehdi M, Mindess S, Aïtcin P.C. Optimization of high strength limestone filler cement mortars, Cement and Concrete Research vol.26, n°6, p. 883-893, 1996.
- [**Neville, 2000**] Neville A.M. Propriétés des Bétons, Édition Eyrolles, 806 p, 2000.
- [**Ngala et Page, 1997**] Ngala V.T, Page C.L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, Cement and concrete research, pp 995-1007. Vol. 27, 1997.
- [**Nischer, 1984**] Nischer P. The quality of the concrete texture, Betonwerk und Fertigteil- Technik, 52 (6), 363-368. 1986.
- [**Noumowe, 1995**] Noumowé N.A. Effet de hautes températures (20°C - 600°C) sur le béton. Thèse de doctorat de l'INSA Lyon et Université Lyon I-1995.231p. 1995.
- [**Ollivier et Vichot, 2008**] Ollivier J, Vichot A. La durabilité des bétons – Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 870 p. 2008.
- [**Ortega et al., 2013**] Ortega J.M, Albaladejo A, Pastor J.L, Sánchez I, Climent M.A. Influence of using slag cement on the microstructure and durability related properties of cement grouts for micropiles, Construction and Building Materials, Volume 38, Pages 84–93. January 2013.
- [**Osborne, 1986**] Osborne G.J. Carbonation of blast-furnace slag cement concretes, Durability of Building Materials, 4 (1), 81-96. -1986.
- [**Osborne, 1989**] Osborne G.J. Carbonation and permeability of blast-furnace slag cement concretes from field structures, 3rd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans on Concrete, Trondheim, 1989.
- [**Osborne, 1999**] Osborne G.J. Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete. Cement and Concrete Composites 21(1): 11-21-1999.
- [**Ozyildirim et Halstead, 1988**] Ozyildirim C, Halstead W.J. Resistance to chloride ion penetration of concretes containing fly ash, silica fume, or slag. In ACI SP-10B, Permeability of Concrete, pp. 35-61. Detroit: American Concrete Institute. 1988.
- [**Page et al., 1981**] Page C.L, Short N.R, El Tarras A. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, Volume 11, Issue 3, Pages 395–406. May 1981.

- [Paillere et al., 1986]** Paillere A.M., Raverdy M, Grimaldi G. Carbonation of concrete with low calcium fly ash and granulated blast Furnace Slag: Influence of Air-Entraining Agents and Freezing-and-Thawing Cycles, in Porc., 2en Intern. Conf. on fly ash, Silica fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, V.M. Malhorta , ACI, SP-91, 1,541-562. Ed., 1986.
- [Papadakis, 2000]** Papadakis V.G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress, Cement and Concrete Research, 30 (2), 291-299. 2000.
- [Papadakis et al, 1989]** Papadakis V.G, Vayenas C.G, Fardis M.N. A reaction Engineering approach to the problem of concrete carbonation, Journal of the American Institute of Chemical Engineers, 110-122. 1 (11) 1989.
- [Papadakis et al., 1991]** Papadakis V.G, Vayenas C.G, Fardis M.N. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, ACI materials journal, 88 (2), 186-196.-1991.
- [Parrott, 1987].** Parrott L.J. A review of carbonation in reinforced concrete, British Cement Association, , 126 p. 1987.
- [Pascal et Amiel, 1968]** Pascal P, Amiel J. Nouveau traité de chimie minérale. 1968.
- [Perlot, 2005]** Perlot C. Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond de déchets radioactifs, Thèse de doctorat en cotutelle, université de Toulouse, France et l'université de Sherbrooke, Canada. 2005.
- [Picandet, 2001]** Picandet V. Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons, Thèse de doctorat, Université de Nantes. 2001.
- [Pihlajavaara, 1968]** Pihlajavaara S.E. Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste, Materials and Structures, 521-525. 1 (6). 1968.
- [Poon et al., 2001]** Poon C.S, Lam I, Kou S.C, Wong Y.L, Wong R. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. CCR (31), pp1301-1306, 2001.
- [Predis, 2000]** Guide techniques régionaux relatifs à la valorisation des déchets et co-produits industriels, groupe de travail N°5 «Tutti» 2000.
- [Qiang et al., 2013]** Qiang W , Peiyu Y, Jianwei Y, Bo Z. Influence of steel slag on mechanical properties and durability of concrete. Construction and Building Materials 47–1414–1420. 2013.
- [RAC-F, 2007]** RAC-F – Réseau Action Climat-France. Changement climatique et transports : manuel de recommandations à l'attention des acteurs territoriaux, 128 pages, http://www.racf.org/IMG/pdf/Changement_Climatique_et_Transports.pdf. 2007.
- [Rafai, 2000]** Rafai N, Baroghel-Bouny V, Hornain H, Vilain G, Platret G et Chaussadent T, Transfert 2000, Séminaire scientifique de clôture du thème de recherche « Transferts dans les bétons et durabilité des ouvrages, 6 – 7, Paris Mesures comparatives du taux de carbonatation de pâtes de ciment, mortiers et bétons, pp 79-96. avril 2000.
- [Ramachandran et al., 2002]** Ramachandran V.S, Paroli R.M, Beaudoin J.J, Delgado A.H, Handbook of thermal analysis of construction materials, Noyes Publications.2002.
- [Ranaivomanana, 2010]** Ranaivomanana H. Transfert dans le milieu poreux réactifs non saturés : Application à la cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires par carbonatation. Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2010.
- [Ranc et Cariou, 1989]** Rance R, Cariou B. Quality and durability of concretes made with fillerized cements. The French experience, BRE seminar on limestone-filled cements, Londres, 28 November 1989.
- [Richardson, 1990]** Reardon E.J. Anion interaction model for the determination of chemical equilibria in cementwater systems. CCR (20), pp175-192, 1990.
- [Richardson, 2007]** Richardson I.G, Love C.A, Brough A.R. Composition and structure C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin paste hydrated at 25°C. CCR (37-2), pp109-117, 2007.

- [Roper et al., 1986]** Roper G, Kirkby, Baweja D. long-term durability of blended cement concretes in structures, Conf. on Fly ash, Silica fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, V.M Malhotra, Ed., ACI, SP-91, 1, 463-482. 1986.
- [Rossi et al., 2013]** Rossi P, Gavois L, Raoul G Utilisation des sous-produits industriels - Les cendres volantes. 2013.
- [Rougeau, 2004]** Rougeau P. Les produits en béton préfabriqués en usine », Journée d'information, CERIB « La nouvelle norme béton NF EN 206-1. Pont Formation Edition, Paris mars 2004.
- [Roy et al., 1999]** Roy S.K, Poh K.B, Northwood D.C. Durability of concrete – accelerated carbonation and weathering studies, Building and Environment, 34, 597-606, 1999.
- [Rozière, 2007]** Rozière E. Etude de la durabilité des bétons par approche performantielle, thèse de doctorat de L'École Centrale de Nantes et de l'Université de Nantes, 250p-2007.
- [Rozière et al., 2009]** Rozière E, Loukili A, Cussigh F. A performance based approach for durability of concrete exposed to carbonation, Construction and Building Materials 23-190–199. 2009.
- [Sabir et al, 2001]** Sabir B.B, Wild S, Bai J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, Cement and Concrete Composites, Volume 23, Issue 6, Pages 441–454. December 2001.
- [Saillio, 2012]** Saillio M. Interactions physiques et chimiques ions-matrice dans les bétons sains et carbonatés. Influence sur le transport ionique. Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est-Marne-La-Vallée, 2012.
- [Salta, 1994]** Salta MM. Corrosion and corrosion protection of steel in concrete. In: Swamy RN, editor. Sheffield, UK, 793. 1994.
- [San nicolas, 2011]** San nicolas R. Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'INSA et de l'Université Paul Sabatier de Toulouse 2011.
- [San Nicolas et al., 2014]** San Nicolas R, Cyr M, Escadeillas G. Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement, Construction and Building Materials, Volume 55, Pages 313-322. 31 March 2014.
- [Saraya, 2014]** Saraya M. Study physico-chemical properties of blended cements containing fixed amount of silica fume, blast furnace slag, basalt and limestone, a comparative study, Construction and Building Materials 72-104–112. 2014.
- [Schwarz et al., 2008]** Schwarz N, Cam H, Neithalath N. Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash, Cement and Concrete Composites, vol.30, n° 6, p.486-496. 2008.
- [Searsale et al., 1970]** Searsale R, Arello R, Amecarelli V. Recerca scient, 36, 453,1966, in the chemistry of cement and concrete, 3ème édition, Edouard arnold publishers, London, 1970.
- [Sereda et al., 1980]** Sereda P.J, Feldman R.F, Ramachandran V.S. Physical factors controlling structure and strength development, 1980.
- [Short et Page, 1982]** Short N.R, and Page C.L. The Diffusion of Chloride Ions Through Portland and Blended Cement Pastes , Silicates Industriels, Vol. 10, 237-240, 1982.
- [Sickert, 1997]** Sickert G. Extended modelling for the advance of carbonation in concrete, Betonwerk und Fertigteil-Technik, 74-88. 63 (12), 1997.
- [Sisomphon et Franke, 2007]** Sisomphon K, Franke L. Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials, Cement and Concrete Research, , 1647-1653. 37 (12), 2007.
- [Skjolsvold, 1986]** Skjolsvold O. Carbonation depths of concrete with and without condensed silica fume, in : Porc. 2nd intern. Conf. on Fly Ash, Silica fume, Slage and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, V.M. Malhotra, , ACI, SP-91, 2, 1031-1048 Ed., 1986.
- [Sulapha et al., 2003]** Sulapha P, Wong S.F, Wee T.H, Swaddiwudhipong S. Carbonation of Concrete Containing Mineral admixtures, Journal of Materials in Civil Engineering, 134-143. 15 (2), 2003.

- [Swenson et Sereda, 1968]** Swenson E.G, Sereda P.J. Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement. J. app. Chem. 18 : 111-117. 1968.
- [Tang et Nilsson, 1992]** Tang L, Nilsson L.O. Rapid determination of chloride diffusivity in concrete by applying an electrical Field, ACI Materials Journals, p49-53. 1992.
- [Tans et Keeling, 2015]** Tans P, Keeling R. global greenhouse gas reference network. NOAA/ESRL and scripps institution of oceanography. Available at www.esrl.noaa.gov/. 2015.
- [Taylor, 1997]** Taylor P.H.F.W. Cement Chemistry, T. Telford. 1997.
- [Taylor et Turner, 1987]** Taylor P.H.F.W, Turner A.B. Reactions of Tricalcium silicate paste with organic liquids, Cement and Concrete Research, vol.17, pp 613-623, 1987.
- [Thiery, 2005]** Thiery M. Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires – Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Thèse de Doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées de Paris, 2005.
- [Thiery et al., 2004]** Thiery M, Dangla P, Villain G, Platret G, Massieu E, Druon M, Baroghel-Bouny V. Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 252-253, septembre-octobre-novembre-décembre 2004, pp. 153-187. 2004.
- [Thomas et al., 1990]** Thomas M.D.A, Osborne G.J, Matthews J.D, Cripwell J.B. A comparison of the properties of OPC, PFA and GGBS concretes in reinforced concrete tank walls of slender section, Magazine of Concrete Research, , 127-134. Matériaux et Construction, 11 (62), 1978, 142-146. 44 (152), 1990.
- [Thomas et Matthews, 1992]** Thomas M.D.A, Matthews J.D. Carbonation of fly ash concrete, Magazine of Concrete Research, 44 (160), 1992, 217-228. 1992.
- [Torrent, 1999]** Torrent R. The Gas-Permeability of High-Performance Concretes: Site and Laboratory Tests, ACI SP-186, paper17:291-308-1999.
- [Truc et al., 2000]** Truc O, Ollivier J.-P, Carcassès M. A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration, Cement and Concrete Research 30, pp. 217-226. 2000.
- [Tsivilis et al., 2000]** Tsivilis S, Batisa G, Chaniotakis E, Grigoriadis G, Theodossis D. Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar, Cement and Concrete Research 30-1679-1683. 2000.
- [Tsivilis et al., 2003]** Tsivilis S, Tsantilas J, Kakali G, Chaniotakis E, Sakellariou A. The permeability of Portland limestone cement concrete. Cement and Concrete Research – Vol 33 , N°9 , pp 1465- 1471-Sep 2003.
- [Tsukayama et al., 1980]** Tsukayama R, Abe H, Nagataki S. Long term experiments on the neutralization of concrete mixed with fly ash and the corrosion of reinforcement, 7e Congrès International de la chimie des Ciments, Paris, 3, 4, 30-35. 1980.
- [Turcry et al., 2010]** Turcry P, Jacquemot F, Younsi A, Ait-Mokhtar A, Rougeau P. Rapport de synthèse des essais de carbonatation, 10 Novembre. 2010.
- [Tutti, 1982]** Tutti K. Corrosion of steel in concrete. Stockholm: CBI Swedish Cement and Concrete Institute. 1982.
- [Van Balen et Van Gemert, 1994]** Van Balen K, Van Gemert D. Modelling lime mortar carbonation, Materials and Structures, 393-398. 27(7), 1994.
- [Vénuat et Alexandre, 1968]** Vénuat M, Alexandre J. De la carbonatation du béton. Rev. Mater. Const., 421-481. 1968.
- [Verbeck, 1958]** Verbeck G. Carbonation of hydrated Portland cement, ASTM Special, 205:17-36. Publication 1958.
- [Verdier, 2001]** Verdier J. Contribution à la caractérisation de l'évolution du taux de fuite des enceintes de confinement du parc nucléaire, Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France. 2001.
- [Villain et al., 2006]** Villain G, Thiery M. Gammadensimetry: A method to determine drying and carbonation profiles in concrete, NDT & E International, 39 (4). 328-337. 2006

[Vu, 2011] Vu N.T. Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : approche expérimentale et probabiliste, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, septembre, 2011.

[Wierig, 1984] Wierig H. Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure, RILEM Seminar, Hannover, 1984.

[Younsi, 2011] Younsi A. Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales, Thèse de l'Université de la Rochelle, novembre, 2011.

[Younsi et al, 2013] Younsi A, Turcry Ph, Aït-Mokhtar A, Staquet S. Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying, Cement and Concrete Research 43-25–33. 2013.

Textes normatifs et recommandations

[AFPC, 1997] AFPC-AFREM, Mode opératoire recommandé, essai de carbonatation accéléré, mesure de l'épaisseur de béton carbonaté, dans Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM Durabilité des bétons, « méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité », Toulouse, pp 153-158. 11 et 12 décembre 1997.

[AFGC, 2004] Baroghel-Bouny V. et al., AFGC (2004), Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages, Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction, Etat de l'art et Guide pour la mise en oeuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité, Association Française de Génie Civil. 2004.

[AS 3600-2001] Concrete Structures, incorporating Amendments No. 1 and 2, Standards Australia, Sydney, NSW, 165 pp. 2001.

[BRL 9340, 2004] BRL 9340, Nationale beoordelingsrichtlijn 9340, Combinatie van gemalen hoogovenslak en portlandcement voor toepassing als bindmiddel en beton, Pays-Bas, mars 2004.

[E 464, 2005] E 464-2005, Betões – Metodologia prescritiva para uma vida útil de projecto de 50 e de 100 anos face às acções ambientais, Documentação normativa especificação LNEC, Portugal, 2005.

[Eurocode 2] Eurocode 2 « Calcul des structures en béton-Partie 1-1 : Règles générales et règles pour les bâtiments » Sagaweb-AFNOR, 2005.

[LCPC M48] Méthodes de caractérisation microstructurale Analyse ThermoGravimérique.

[N PG-OS, 2004] National regulations concrete durability in the Persian Gulf and Oman Sea, 2004.

[NBN B15, 2006] NBN B15-XXX : Méthodologie pour l'évaluation et l'attestation de l'aptitude à l'emploi de liants hydrauliques (ciments) et d'additions de type II destinés au béton, Projet pour la rédaction d'un document normatif - version du 20 décembre 2005.

[Norme 13369] NF EN 13369 Règles communes pour les produits préfabriqués en béton, AFNOR sagaweb, 2004 à 2006.

[Norme P 18 – 459] NF P 18-459 - Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique.

[Norme P 18 – 463] XP P18-463 Novembre 2011 Bétons - Essai de perméabilité aux gaz sur béton durci.

[Norme ASTM C 1202] Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration.

[Norme 12390] NF EN 12390 Essai pour béton durci, AFNOR sagaweb, 2000 à 2003.

[Norme P 18-458] XP P 18-458, Essai pour béton durci – Essai de carbonatation accélérée - Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté, novembre 2008.

[EN 12390-12] FprCEN/TS 12390-12 Essai pour béton durci - Détermination de la résistance potentielle à la carbonatation du béton - Méthode de carbonatation accélérée, 2010.

[Norme 15167] NF EN 15167 Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis, sagaweb, 2006.

[Norme 450] NF EN 450 Cendres volantes pour béton : Définitions, exigences et contrôle de qualité, AFNOR sagaweb, 1995.

[Norme P18-513] Addition pour béton hydraulique - Métakaolin - Spécifications et critères de conformité - Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons. Août 2012.

[Norme 12350-2] NF EN 12350-2 Essais pour béton frais - Partie 2 : essai d'affaissement - Avril 2012.

[Norme 12350-6] NF EN 12350-6 Essais pour béton frais - Partie 6 : masse volumique, Avril 2012.

[Norme 12350-7] NF EN 12350-7 Essais pour béton frais - Partie 7 : teneur en air - Méthode de la compressibilité - Avril 2012.

[Norme 12390-3, 2003] NF EN 12390-3 Essais pour béton durci - Partie 3 : résistance à la compression des éprouvettes - Février 2003.

[Norme 13369] NF EN 13369 « Règles communes pour les produits préfabriqués en béton » AFNOR sagaweb, 2004 à 2006.

[Norme 1992] NF EN 1992, Eurocode 2 : Calcul des structures en béton » AFNOR sagaweb, 2007.

[Norme 206] NF EN 206 « Béton : Spécification, performance, production et conformité » AFNOR sagaweb, 2014.

[NT Build 443] NT Build 492, Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments, Nordtest Method, 1999.

[Techno-béton, 2006] Les classes d'exposition et caractéristiques des bétons », Techno-béton, bulletin technique publié par l'association béton Québec, n°16, 4p, 2006.